

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2002年5月10日 (10.05.2002)

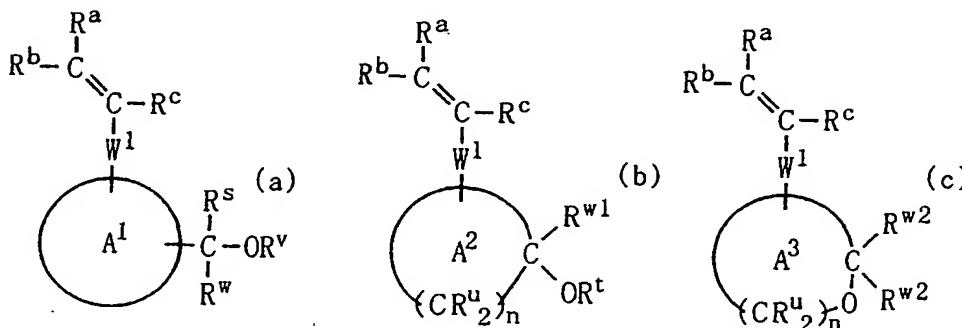
PCT

(10) 国際公開番号  
WO 02/36533 A1

- (51) 国際特許分類<sup>7</sup>: C07C 33/44, C07D 313/06, 307/77, 317/42, 307/30, 339/06, C08F 24/00, 32/00, G03F 7/039
- (21) 国際出願番号: PCT/JP01/09530
- (22) 国際出願日: 2001年10月31日 (31.10.2001)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願 2000-331602  
2000年10月31日 (31.10.2000) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): ダイセル化学工業株式会社 (DAICEL CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒590-8501 大阪府堺市鉄砲町1番地 Osaka (JP).
- (72) 発明者; および  
(75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 井上慶三 (INOUE, Keizo) [JP/JP]; 〒671-0203 兵庫県姫路市飾東町大釜62 Hyogo (JP).
- (74) 代理人: 弁理士 後藤幸久 (GOTO, Yukihiisa); 〒530-0044 大阪府大阪市北区東天満2丁目7番16号 マスダビル202 Osaka (JP).
- (81) 指定国 (国内): JP, KR, US.
- (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (DE, FR, GB).
- 添付公開書類:  
— 国際調査報告書  
— 請求の範囲の補正の期限前の公開であり、補正書受領の際には再公開される。
- 2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: MONOMERS HAVING ELECTRON-WITHDRAWING GROUPS AND PROCESSES FOR PREPARING THE SAME

(54) 発明の名称: 電子吸引性基含有単量体及びその製造法



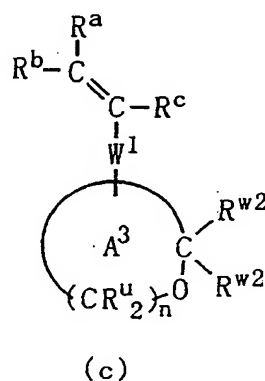
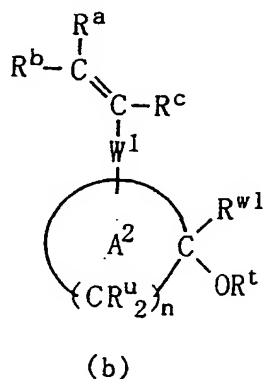
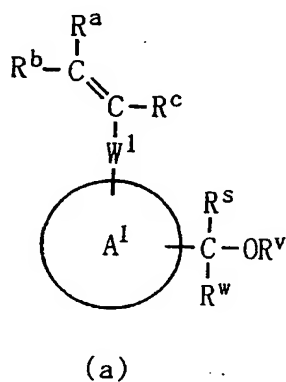
(57) Abstract: Monomers having electron-withdrawing groups, as represented by the general formula (a), (b) or (c), wherein A<sup>1</sup>, A<sup>2</sup>, and A<sup>3</sup> are each a ring; R<sup>a</sup>, R<sup>b</sup>, R<sup>c</sup>, and R<sup>u</sup> are each independently hydrogen or an organic group; at least one of R<sup>s</sup>, R<sup>w</sup>, and R<sup>v</sup>, at least one of R<sup>t</sup> and R<sup>w1</sup>, and at least one of the two R<sup>w2</sup>s are each an electron-withdrawing group, and the others are each hydrogen or an organic group; W<sup>1</sup> is a single bond or a connecting group; and n is an integer of 2 to 25, with the proviso that two or more of R<sup>a</sup>, R<sup>b</sup>, R<sup>c</sup>, R<sup>s</sup>, R<sup>t</sup>, R<sup>u</sup>, R<sup>v</sup>, R<sup>w</sup>, R<sup>w1</sup>, R<sup>w2</sup>, W<sup>1</sup>, and the constituent carbon atoms of A<sup>1</sup>, A<sup>2</sup>, and A<sup>3</sup> may be united to form a ring. The electron-withdrawing group defined for R<sup>s</sup>, R<sup>t</sup>, R<sup>u</sup>, R<sup>v</sup>, R<sup>w</sup>, R<sup>w1</sup>, and R<sup>w2</sup> is a fluorine-containing group or the like. The monomers are useful as raw material in producing polymers for photoresists.

[続葉有]



## (57) 要約:

本発明の電子吸引性基含有単量体は、下記式 (a)、(b) 又は (c)



(式中、 $A^1$ 、 $A^2$ 、 $A^3$ は環を示し、 $R^a$ 、 $R^b$ 、 $R^c$ 、 $R^u$ は、同一又は異なって、水素原子又は有機基を示す。 $R^s$ 、 $R^t$ 及び $R^v$ のうち少なくとも1つ、 $R^s$ 及び $R^{w1}$ のうち少なくとも1つ、2つの $R^{w2}$ のうち少なくとも1つは、それぞれ電子吸引基を示し、残りは水素原子又は有機基を示す。 $W^1$ は単結合又は連結基を示し、 $n$ は2～25の整数を示す。 $R^a$ 、 $R^b$ 、 $R^c$ 、 $R^s$ 、 $R^t$ 、 $R^u$ 、 $R^v$ 、 $R^w$ 、 $R^{w1}$ 、 $R^{w2}$ 、 $W^1$ 、 $A^1$ 環を構成する炭素原子、 $A^2$ 環を構成する炭素原子、 $A^3$ 環を構成する炭素原子は、それぞれ2以上が結合して環を形成していてもよい)で表される。前記 $R^b$ 、 $R^c$ 、 $R^v$ 、 $R^w$ 、 $R^{w1}$ 、 $R^{w2}$ における電子吸引性基は、例えばフッ素原子含有基である。この単量体はフォトレジスト用高分子化合物の原料として有用である。

## 明 細 書

## 電子吸引性基含有単量体及びその製造法

## 5 技術分野

本発明は感光性樹脂等の機能性高分子のモノマーとして有用な新規な電子吸引性基含有単量体とその製造法、及び該電子吸引性基含有単量体の中間体とその製造法に関する。本発明は、また、前記電子吸引性基含有単量体から得ることのできるフォトレジスト用高分子化合物、感光性樹脂組成物、パターン形成方法及び半導体の製造方法に関する。

## 背景技術

アダマンタン骨格、アダマンタン骨格に近似の3-オキサトリシクロ[4.3.1.1<sup>4,8</sup>]ウンデカン骨格、ノルボルネン骨格、ノルボルネン骨格に近似の2-オキサビシクロ[3.2.1<sup>1,5</sup>]ヘプタ-6-オクテン骨格等の橋かけ環骨格を有する化合物は、非芳香族性であり且つリジッドであるなど立体的に特殊な環構造を有していることから種々の機能を発現しうる。そのため、これらの化合物は感光性樹脂などの高機能性の要求される分野で注目されている。一方、フッ素原子は、その電気的特性等により分子に特殊な機能、例えば耐水性、撥水性、耐薬品性、機械的強度、摺動性等を付与しうることから、フッ素原子を含有する有機化合物の研究も盛んに行われている。

しかしながら、重合性基を有するアダマンタン骨格等の橋かけ環骨格にフッ素原子やフッ素原子含有基を結合させ、橋かけ環骨格の有する機能とフッ素原子のもたらす機能とを併有させることによってより高機能化した重合性化合物はほとんど知られていない。また、これらに限らず

、フッ素原子含有基などの電子吸引性基を有し且つ重合性を有する環式化合物の高機能性が特に感光性樹脂の分野で注目されており、新規な電子吸引性基含有単量体の出現が期待されている。

5 また、より微細なパターンを高精度で形成することのできるフォトレジスト用高分子化合物、感光性樹脂組成物、パターン形成方法及び半導体の製造方法が求められている。

#### 発明の開示

10 従って、本発明の目的は、電子吸引性基と重合性基とを備えた新規な環式骨格を有する単量体と、その製造法を提供することにある。

本発明の他の目的は、アダマンタン骨格等の橋かけ環骨格にフッ素原子含有基が結合し且つ重合性基を有する新規なフッ素原子含有重合性橋かけ環式化合物（単量体）とその製造法を提供することにある。

15 本発明のさらに他の目的は、上記の新規な環式骨格を有する単量体を製造する上で有用な合成中間体とその製造法を提供することにある。

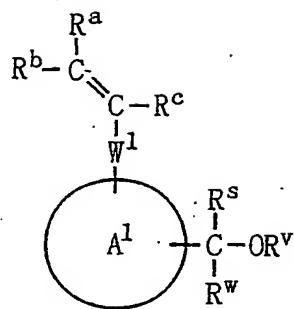
本発明の他の目的は、極めて微細なパターンを高い精度で形成できるフォトレジスト用高分子化合物、感光性樹脂組成物、パターン形成方法及び半導体の製造法を提供することにある。

20 本発明者らは、上記目的を達成するため鋭意検討した結果、アダマンタン骨格や3-オキサトリシクロ[4.3.1.1<sup>4,8</sup>]ウンデカン骨格等の環式基にフッ素原子含有基等の電子吸引性基が結合し、且つエチレン性二重結合を有する新規な電子吸引性基含有単量体を合成することに成功するとともに、該電子吸引性基含有単量体から高感度の得られるフォトレジスト用高分子化合物を製造できることを見だし、本発明を  
25 完成した。

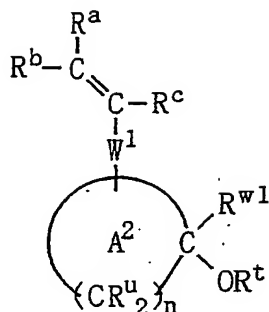
すなわち、本発明は、下記式（a）、（b）又は（c）



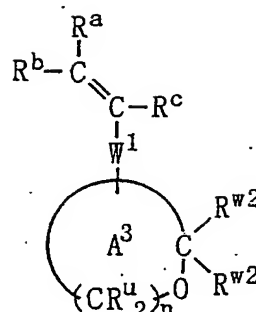
5



(a)



(b)



(c)

10

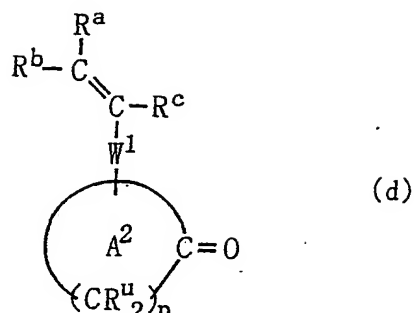
(式中、 $A^1$ 、 $A^2$ 、 $A^3$ は環を示し、 $R^a$ 、 $R^b$ 、 $R^c$ 、 $R^u$ は、同一又は異なって、水素原子又は有機基を示す。 $R^s$ 、 $R^w$ 及び $R^v$ のうち少なくとも1つ、 $R^t$ 及び $R^{w1}$ のうち少なくとも1つ、2つの $R^{w2}$ のうち少なくとも1つは、それぞれ電子吸引基を示し、残りは水素原子又は有機基を示す。 $W^1$ は単結合又は連結基を示し、 $n$ は2～25の整数を示す。 $R^a$ 、 $R^b$ 、 $R^c$ 、 $R^s$ 、 $R^t$ 、 $R^u$ 、 $R^v$ 、 $R^w$ 、 $R^{w1}$ 、 $R^{w2}$ 、 $W^1$ 、 $A^1$ 環を構成する炭素原子、 $A^2$ 環を構成する炭素原子、 $A^3$ 環を構成する炭素原子は、それぞれ2以上が結合して環を形成していてもよい)で表される電子吸引性基含有単量体を提供する。

15

20

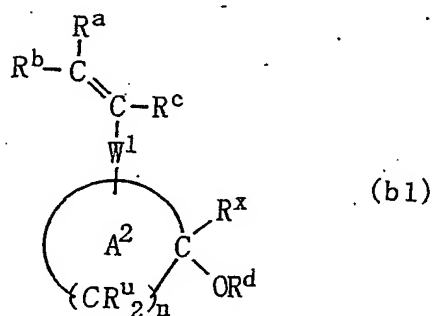
前記 $R^s$ 、 $R^t$ 、 $R^v$ 、 $R^w$ 、 $R^{w1}$ 、 $R^{w2}$ における電子吸引性基として、フッ素原子含有基などが挙げられる。前記環 $A^1$ 、環 $A^2$ 又は環 $A^3$ は、例えば5～7員の炭素環又は含酸素複素環を少なくとも含む単環又は橋かけ環である。前記電子吸引性基含有単量体は、環 $A^1$ 、環 $A^2$ 又は環 $A^3$ を含む炭素数7～15の橋かけ環骨格を有していてもよい。

本発明は、また、下記式(d)



(式中、 $A^2$ は環を示し、 $R^a$ 、 $R^b$ 、 $R^c$ 及び $R^d$ は、同一又は異なって、水素原子又は有機基を示す。 $W^1$ は単結合又は連結基を示し、 $n$ は2～25の整数を示す。 $R^a$ 、 $R^b$ 、 $R^c$ 、 $R^d$ 、 $W^1$ 、 $A^2$ 環を構成する炭素原子は、それぞれ2以上が結合して環を形成していてもよい)。

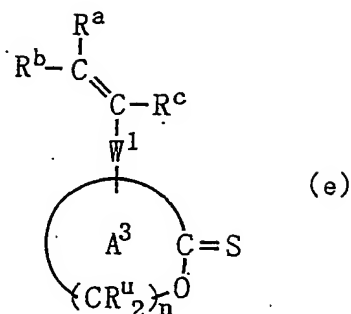
で表されるエチレン性二重結合を有する環状ケトンとフッ素試薬とを反応させるか、又は式（d）で表されるエチレン性二重結合を有する環状ケトンとフッ素試薬とを反応させた後、保護基導入反応に付して、下記式（b1）



(式中、R<sup>\*</sup>はフッ素原子含有基を示し、R<sup>d</sup>は水素原子、又はヒドロキシル基の保護基を示す。A<sup>2</sup>、R<sup>a</sup>、R<sup>b</sup>、R<sup>c</sup>、R<sup>u</sup>、W<sup>1</sup>、nは前記に同じ。R<sup>a</sup>、R<sup>b</sup>、R<sup>c</sup>、R<sup>u</sup>、W<sup>1</sup>、A<sup>2</sup>環を構成する炭素原子は、それぞれ2以上が結合して環を形成していてもよい)

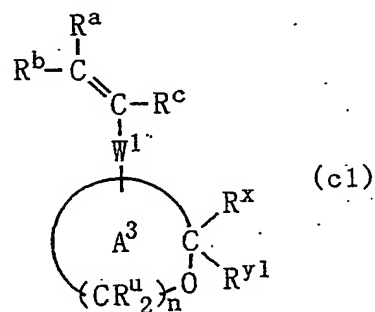
で表されるエチレン性二重結合を有するフッ素原子含有単量体を得ることを特徴とする電子吸引性基含有単量体の製造法を提供する。

本発明は、さらに、下記式 (e)



(式中、 $A^3$ は環を示し、 $R^a$ 、 $R^b$ 、 $R^c$ 及び $R^u$ は、同一又は異なって、水素原子又は有機基を示す。 $W^1$ は単結合又は連結基を示し、 $n$ は2

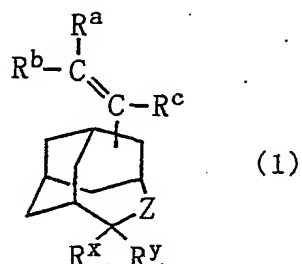
で表されるエチレン性二重結合を有する環状チオエステルとフッ素試薬とを反応させて、下記式 (c1)



(式中、 $R^x$ 、 $R^{y1}$ はフッ素原子含有基を示す。 $A^3$ 、 $R^a$ 、 $R^b$ 、 $R^c$ 、 $R^u$ 、 $W^1$ 、 $n$ は前記に同じ。 $R^a$ 、 $R^b$ 、 $R^c$ 、 $R^u$ 、 $W^1$ 、 $A^3$ 環を構成する炭素原子は、それぞれ2以上が結合して環を形成していてもよい)で表されるエチレン性二重結合を有するフッ素原子含有単量体を得ることを特徴とする電子吸引性基含有単量体の製造法を提供する。

本発明は、また、前記式 (e) で表される環状チオエステル骨格を有する単量体を提供する。

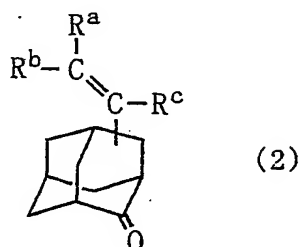
本発明の電子吸引性基含有単量体には、下記式（１）



（式中、 $R^a$ 、 $R^b$ 及び $R^c$ は、同一又は異なって、水素原子又は有機基を示す。 $R^a$ 及び $R^b$ は互いに結合して、隣接する炭素原子と共に環を形成してもよい。 $Z$ は単結合又は酸素原子を示す。 $Z$ が単結合のとき、 $R^x$ はフッ素原子含有基を示し、 $R^y$ は $-OR^d$ 基を示す。 $R^d$ は水素原子、又はヒドロキシル基の保護基を示す。 $Z$ が酸素原子のとき、 $R^x$ 及び $R^y$ はフッ素原子含有基を示す。式中の環を構成する炭素原子は置換基を有していてもよい）

で表される化合物が含まれる。

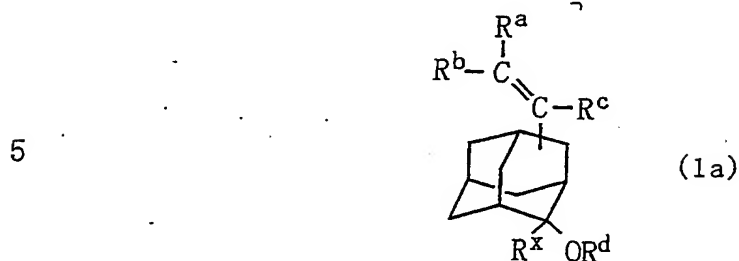
15 本発明は、また、下記式（２）



20 （式中、 $R^a$ 、 $R^b$ 及び $R^c$ は、同一又は異なって、水素原子又は有機基を示す。 $R^a$ 及び $R^b$ は互いに結合して、隣接する炭素原子と共に環を形成してもよい。式中の環を構成する炭素原子は置換基を有していてもよい）

25 で表されるエチレン性二重結合を有するアダマンタノン誘導体とフッ素試薬とを反応させるか、又は式（２）で表されるエチレン性二重結合を

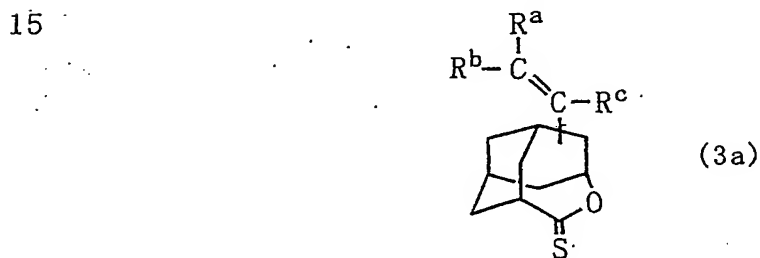
有するアダマンタノン誘導体とフッ素試薬とを反応させた後、保護基導入反応に付して、下記式 (1a)



(式中、 $R^a$ 、 $R^b$ 及び $R^c$ は前記に同じ。 $R^d$ は水素原子、又はヒドロキシル基の保護基を示す。 $R^x$ はフッ素原子含有基を示す。式中の環を構成する炭素原子は置換基を有していてもよい)

10 で表されるエチレン性二重結合を有するフッ素原子含有アダマンタン誘導体を得ることを特徴とする電子吸引力性基含有単量体の製造法を提供する。

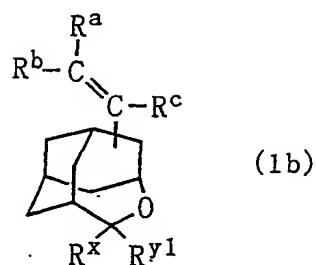
本発明は、さらに、下記式 (3a)



20 (式中、 $R^a$ 、 $R^b$ 及び $R^c$ は、同一又は異なって、水素原子又は有機基を示す。 $R^a$ 及び $R^b$ は互いに結合して、隣接する炭素原子と共に環を形成してもよい。式中の環を構成する炭素原子は置換基を有していてもよい)

で表されるエチレン性二重結合を有する3-オキサトリシクロ[4.3

25 . 1. 1<sup>4,8</sup>]ウンデカン-2-チオン誘導体とフッ素試薬とを反応させて、下記式 (1b)



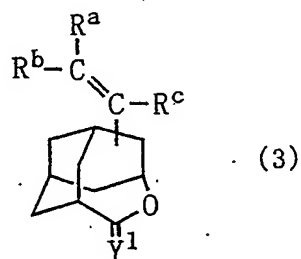
5

(式中、 $R^a$ 、 $R^b$ 及び $R^c$ は前記に同じ。 $R^x$ 及び $R^{y1}$ はフッ素原子含有基を示す。式中の環を構成する炭素原子は置換基を有していてもよい)で表されるエチレン性二重結合を有するフッ素原子含有3-オキサトリシクロ[4.3.1.1<sup>4,8</sup>]ウンデカン誘導体を得ることを特徴とする電子吸引性基含有単量体の製造法を提供する。

10

本発明は、さらにまた、前記式(2)で表されるエチレン性二重結合を有するアダマンタノン誘導体を提供する。

本発明は、また、下記式(3)



15

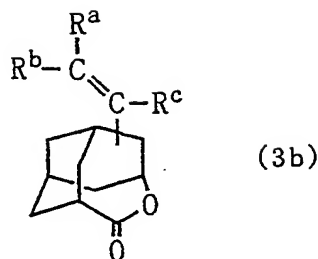
(式中、 $Y^1$ は酸素原子又は硫黄原子を示す。 $R^a$ 、 $R^b$ 及び $R^c$ は、同一又は異なって、水素原子又は有機基を示す。 $R^a$ 及び $R^b$ は互いに結合して、隣接する炭素原子と共に環を形成してもよい。式中の環を構成する炭素原子は置換基を有していてもよい)

20

で表されるエチレン性二重結合を有する3-オキサトリシクロ[4.3.1.1<sup>4,8</sup>]ウンデカン誘導体を提供する。

25

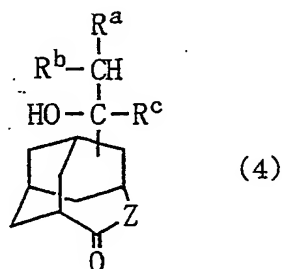
本発明は、さらに、下記式(3b)



(式中、 $R^a$ 、 $R^b$ 及び $R^c$ は、同一又は異なって、水素原子又は有機基を示す。 $R^a$ 及び $R^b$ は互いに結合して、隣接する炭素原子と共に環を形成してもよい。式中の環を構成する炭素原子は置換基を有していてもよい)

- 10 で表されるエチレン性二重結合を有する3-オキサトリシクロ[4.3.1.1<sup>4,8</sup>]ウンデカン-2-オン誘導体を硫黄化剤と反応させて、前記式(3a)で表されるエチレン性二重結合を有する3-オキサトリシクロ[4.3.1.1<sup>4,8</sup>]ウンデカン-2-チオン誘導体を得ることを特徴とする3-オキサトリシクロ[4.3.1.1<sup>4,8</sup>]ウンデカン-
- 15 -2-チオン誘導体の製造法を提供する。

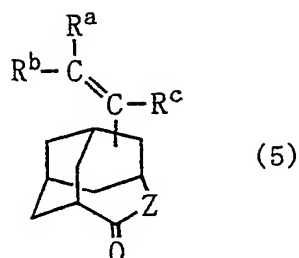
本発明は、さらにまた、下記式(4)



(式中、 $R^a$ 、 $R^b$ 及び $R^c$ は、同一又は異なって、水素原子又は有機基を示す。 $R^a$ 及び $R^b$ は互いに結合して、隣接する炭素原子と共に環を形成してもよい。 $Z$ は単結合又は酸素原子を示す。式中の環を構成する炭素原子は置換基を有していてもよい)

で表されるヒドロキシアルキル基含有橋かけ環式化合物を脱水反応に付

して、下記式 (5)

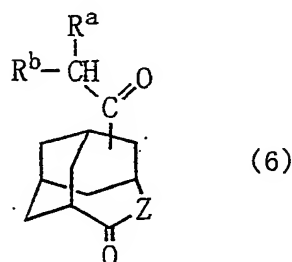


(式中、 $R^a$ 、 $R^b$ 及び $R^c$ は前記に同じ。 $Z$ は単結合又は酸素原子を示す。式中の環を構成する炭素原子は置換基を有していてもよい)

10 で表されるエチレン性二重結合を有する橋かけ環式化合物を得ることを特徴とするエチレン性二重結合を有する橋かけ環式化合物の製造法を提供する。

本発明は、また、前記式 (4) で表されるヒドロキシアルキル基含有橋かけ環式化合物を提供する。

本発明は、さらに、下記式 (6)



20 (式中、 $R^a$ 及び $R^b$ は、同一又は異なって、水素原子又は有機基を示す。 $R^a$ 及び $R^b$ は互いに結合して、隣接する炭素原子と共に環を形成してもよい。 $Z$ は単結合又は酸素原子を示す。式中の環を構成する炭素原子は置換基を有していてもよい)

で表されるアシル基含有橋かけ環式化合物を、還元するか、又は下記式

25 (9)





(式中、 $R^{c1}$ は有機基を示し、 $M$ は配位子を有していてもよい金属原子、又は下記式(10)



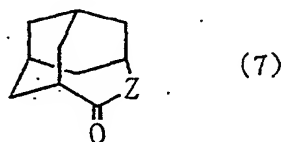
( $X^1$ はハロゲン原子を示す)

5 で表される基を示す)

で表される有機金属化合物とを反応させて、前記式(4)で表されるヒドロキシアルキル基含有橋かけ環式化合物を得ることを特徴とするヒドロキシアルキル基含有橋かけ環式化合物の製造法を提供する。

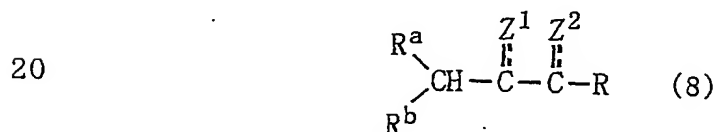
本発明は、さらにまた、前記式(6)で表されるアシル基含有橋かけ環式化合物を提供する。

本発明は、また、下記式(7)



15 (式中、 $Z$ は単結合又は酸素原子を示す。式中の環を構成する炭素原子は置換基を有していてもよい。但し、少なくとも1つの炭素原子には水素原子が結合している)

で表される橋かけ環式化合物と、(A) 下記式(8)



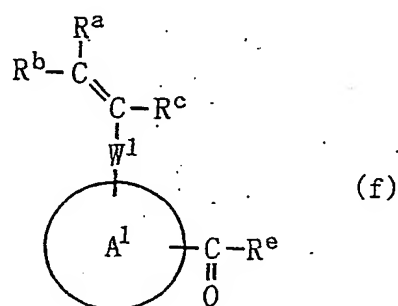
(式中、 $R^a$ 、 $R^b$ 及び $R$ は、同一又は異なって、水素原子又は有機基を示す。 $R^a$ 及び $R^b$ は互いに結合して、隣接する炭素原子と共に環を形成してもよい。 $Z^1$ 及び $Z^2$ は、同一又は異なって、酸素原子又はヒドロキシ

25 シル基を示す)

で表される1, 2-ジカルボニル化合物又はそのヒドロキシ還元体、(

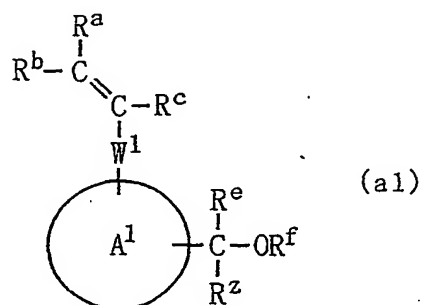
B) 酸素、及び (C) (c1) 金属化合物及び (c2) N-ヒドロキシ又は  
N-オキシ環状イミド化合物から選択された少なくとも1種の化合物と  
で構成されるアシル化剤とを反応させて、前記式 (6) で表されるアシル  
基含有橋かけ環式化合物を得ることを特徴とするアシル基含有橋かけ  
5 環式化合物の製造法を提供する。

本発明は、さらに、下記式 (f)



(式中、 $A^1$ は環を示し、 $R^a$ 、 $R^b$ 、 $R^c$ 及び $R^e$ は、同一又は異なって  
、水素原子又は有機基を示す。 $W^1$ は単結合又は連結基を示す。 $R^a$ 、 $R^b$ 、 $R^c$ 、 $R^e$ 、 $W^1$ 、 $A^1$ 環を構成する炭素原子は、それぞれ2以上が結  
15 合して環を形成していてもよい)

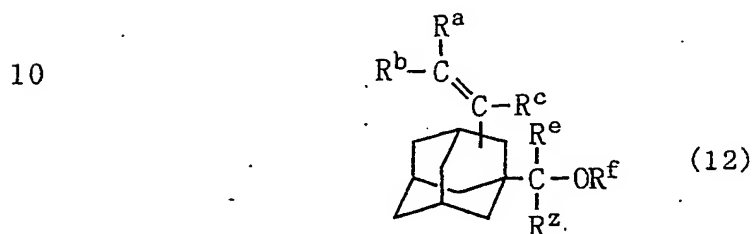
で表されるエチレン性二重結合を有するアシル基含有環式化合物とフッ  
素試薬とを反応させるか、又は式 (f) で表されるエチレン性二重結合  
を有するアシル基含有環式化合物とフッ素試薬とを反応させた後、保護  
20 基導入反応に付して、下記式 (a1)。



(式中、 $R^a$ はフッ素原子含有基を示し、 $R^f$ は水素原子、又はヒドロキシル基の保護基を示す。 $A^1$ 、 $R^a$ 、 $R^b$ 、 $R^c$ 、 $R^e$ 、 $W^1$ は前記に同じ。 $R^a$ 、 $R^b$ 、 $R^c$ 、 $R^e$ 、 $W^1$ 、 $A^1$ 環を構成する炭素原子は、それぞれ2以上が結合して環を形成していてもよい)

- 5 で表されるエチレン性二重結合を有するフッ素原子含有重合性環式化合物を得ることを特徴とする電子吸引性基含有単量体の製造法を提供する。

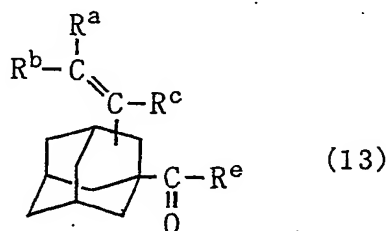
本発明の電子吸引性基含有単量体には、また、下記式 (12)



- 15 (式中、 $R^a$ 、 $R^b$ 、 $R^c$ 及び $R^e$ は、同一又は異なって、水素原子又は有機基を示す。 $R^a$ 及び $R^b$ は互いに結合して、隣接する炭素原子と共に環を形成してもよい。 $R^f$ は水素原子、又はヒドロキシル基の保護基を示す。 $R^a$ はフッ素原子含有基を示す。式中の環を構成する炭素原子は置換基を有していてもよい)

で表される化合物が含まれる。

- 20 本発明は、さらにまた、下記式 (13)

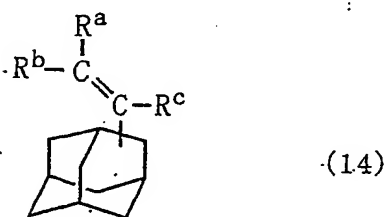


- 25 (式中、 $R^a$ 、 $R^b$ 、 $R^c$ 及び $R^e$ は、同一又は異なって、水素原子又は有機基を示す。 $R^a$ 及び $R^b$ は互いに結合して、隣接する炭素原子と共に環

を形成してもよい。式中の環を構成する炭素原子は置換基を有していてもよい)

で表されるエチレン性二重結合を有するアシルアダマンタン誘導体とフッ素試薬とを反応させるか、又は式 (13) で表されるエチレン性二重結合を有するアシルアダマンタン誘導体とフッ素試薬とを反応させた後、  
5 保護基導入反応に付して、前記式 (12) で表されるエチレン性二重結合を有するフッ素原子含有アダマンタン誘導体を得ることを特徴とする電子吸引性基含有単量体の製造法を提供する。

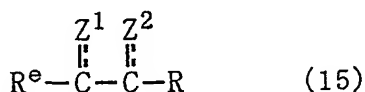
本発明は、また、下記式 (14)



(式中、 $R^a$ 、 $R^b$ 及び $R^c$ は、同一又は異なって、水素原子又は有機基を示す。 $R^a$ 及び $R^b$ は互いに結合して、隣接する炭素原子と共に環を形成してもよい。式中の環を構成する炭素原子は置換基を有していてもよい)

15 16 17 18 19 20 21 22 23 24 25 26 27 28 29 30 31 32 33 34 35 36 37 38 39 40 41 42 43 44 45 46 47 48 49 50 51 52 53 54 55 56 57 58 59 60 61 62 63 64 65 66 67 68 69 70 71 72 73 74 75 76 77 78 79 80 81 82 83 84 85 86 87 88 89 90 91 92 93 94 95 96 97 98 99 100 101 102 103 104 105 106 107 108 109 110 111 112 113 114 115 116 117 118 119 120 121 122 123 124 125 126 127 128 129 130 131 132 133 134 135 136 137 138 139 140 141 142 143 144 145 146 147 148 149 150 151 152 153 154 155 156 157 158 159 160 161 162 163 164 165 166 167 168 169 170 171 172 173 174 175 176 177 178 179 180 181 182 183 184 185 186 187 188 189 190 191 192 193 194 195 196 197 198 199 200 201 202 203 204 205 206 207 208 209 210 211 212 213 214 215 216 217 218 219 220 221 222 223 224 225 226 227 228 229 230 231 232 233 234 235 236 237 238 239 240 241 242 243 244 245 246 247 248 249 250 251 252 253 254 255 256 257 258 259 260 261 262 263 264 265 266 267 268 269 270 271 272 273 274 275 276 277 278 279 280 281 282 283 284 285 286 287 288 289 290 291 292 293 294 295 296 297 298 299 300 301 302 303 304 305 306 307 308 309 310 311 312 313 314 315 316 317 318 319 320 321 322 323 324 325 326 327 328 329 330 331 332 333 334 335 336 337 338 339 340 341 342 343 344 345 346 347 348 349 350 351 352 353 354 355 356 357 358 359 360 361 362 363 364 365 366 367 368 369 370 371 372 373 374 375 376 377 378 379 380 381 382 383 384 385 386 387 388 389 390 391 392 393 394 395 396 397 398 399 400 401 402 403 404 405 406 407 408 409 410 411 412 413 414 415 416 417 418 419 420 421 422 423 424 425 426 427 428 429 430 431 432 433 434 435 436 437 438 439 440 441 442 443 444 445 446 447 448 449 450 451 452 453 454 455 456 457 458 459 460 461 462 463 464 465 466 467 468 469 470 471 472 473 474 475 476 477 478 479 480 481 482 483 484 485 486 487 488 489 490 491 492 493 494 495 496 497 498 499 500 501 502 503 504 505 506 507 508 509 510 511 512 513 514 515 516 517 518 519 520 521 522 523 524 525 526 527 528 529 530 531 532 533 534 535 536 537 538 539 540 541 542 543 544 545 546 547 548 549 550 551 552 553 554 555 556 557 558 559 560 561 562 563 564 565 566 567 568 569 570 571 572 573 574 575 576 577 578 579 580 581 582 583 584 585 586 587 588 589 590 591 592 593 594 595 596 597 598 599 600 601 602 603 604 605 606 607 608 609 610 611 612 613 614 615 616 617 618 619 620 621 622 623 624 625 626 627 628 629 630 631 632 633 634 635 636 637 638 639 640 641 642 643 644 645 646 647 648 649 650 651 652 653 654 655 656 657 658 659 660 661 662 663 664 665 666 667 668 669 670 671 672 673 674 675 676 677 678 679 680 681 682 683 684 685 686 687 688 689 690 691 692 693 694 695 696 697 698 699 700 701 702 703 704 705 706 707 708 709 710 711 712 713 714 715 716 717 718 719 720 721 722 723 724 725 726 727 728 729 730 731 732 733 734 735 736 737 738 739 740 741 742 743 744 745 746 747 748 749 750 751 752 753 754 755 756 757 758 759 760 761 762 763 764 765 766 767 768 769 770 771 772 773 774 775 776 777 778 779 780 781 782 783 784 785 786 787 788 789 790 791 792 793 794 795 796 797 798 799 800 801 802 803 804 805 806 807 808 809 810 811 812 813 814 815 816 817 818 819 820 821 822 823 824 825 826 827 828 829 830 831 832 833 834 835 836 837 838 839 840 841 842 843 844 845 846 847 848 849 850 851 852 853 854 855 856 857 858 859 860 861 862 863 864 865 866 867 868 869 870 871 872 873 874 875 876 877 878 879 880 881 882 883 884 885 886 887 888 889 890 891 892 893 894 895 896 897 898 899 900 901 902 903 904 905 906 907 908 909 910 911 912 913 914 915 916 917 918 919 920 921 922 923 924 925 926 927 928 929 930 931 932 933 934 935 936 937 938 939 940 941 942 943 944 945 946 947 948 949 950 951 952 953 954 955 956 957 958 959 960 961 962 963 964 965 966 967 968 969 970 971 972 973 974 975 976 977 978 979 980 981 982 983 984 985 986 987 988 989 990 991 992 993 994 995 996 997 998 999 1000

で表されるエチレン性二重結合を有するアダマンタン誘導体と、 (A1) 下記式 (15)



(式中、 $R^e$ 及び $R$ は、同一又は異なって、水素原子又は有機基を示す。 $Z^1$ 及び $Z^2$ は、同一又は異なって、酸素原子又はヒドロキシル基を示す)

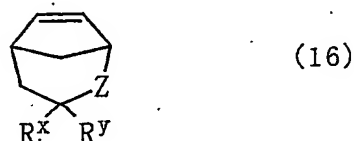
25 26 27 28 29 30 31 32 33 34 35 36 37 38 39 40 41 42 43 44 45 46 47 48 49 50 51 52 53 54 55 56 57 58 59 60 61 62 63 64 65 66 67 68 69 70 71 72 73 74 75 76 77 78 79 80 81 82 83 84 85 86 87 88 89 90 91 92 93 94 95 96 97 98 99 100 101 102 103 104 105 106 107 108 109 110 111 112 113 114 115 116 117 118 119 120 121 122 123 124 125 126 127 128 129 130 131 132 133 134 135 136 137 138 139 140 141 142 143 144 145 146 147 148 149 150 151 152 153 154 155 156 157 158 159 160 161 162 163 164 165 166 167 168 169 170 171 172 173 174 175 176 177 178 179 180 181 182 183 184 185 186 187 188 189 190 191 192 193 194 195 196 197 198 199 200 201 202 203 204 205 206 207 208 209 210 211 212 213 214 215 216 217 218 219 220 221 222 223 224 225 226 227 228 229 230 231 232 233 234 235 236 237 238 239 240 241 242 243 244 245 246 247 248 249 250 251 252 253 254 255 256 257 258 259 260 261 262 263 264 265 266 267 268 269 270 271 272 273 274 275 276 277 278 279 280 281 282 283 284 285 286 287 288 289 290 291 292 293 294 295 296 297 298 299 300 301 302 303 304 305 306 307 308 309 310 311 312 313 314 315 316 317 318 319 320 321 322 323 324 325 326 327 328 329 330 331 332 333 334 335 336 337 338 339 340 341 342 343 344 345 346 347 348 349 350 351 352 353 354 355 356 357 358 359 360 361 362 363 364 365 366 367 368 369 370 371 372 373 374 375 376 377 378 379 380 381 382 383 384 385 386 387 388 389 390 391 392 393 394 395 396 397 398 399 400 401 402 403 404 405 406 407 408 409 410 411 412 413 414 415 416 417 418 419 420 421 422 423 424 425 426 427 428 429 430 431 432 433 434 435 436 437 438 439 440 441 442 443 444 445 446 447 448 449 450 451 452 453 454 455 456 457 458 459 460 461 462 463 464 465 466 467 468 469 470 471 472 473 474 475 476 477 478 479 480 481 482 483 484 485 486 487 488 489 490 491 492 493 494 495 496 497 498 499 500 501 502 503 504 505 506 507 508 509 510 511 512 513 514 515 516 517 518 519 520 521 522 523 524 525 526 527 528 529 530 531 532 533 534 535 536 537 538 539 540 541 542 543 544 545 546 547 548 549 550 551 552 553 554 555 556 557 558 559 560 561 562 563 564 565 566 567 568 569 570 571 572 573 574 575 576 577 578 579 580 581 582 583 584 585 586 587 588 589 590 591 592 593 594 595 596 597 598 599 600 601 602 603 604 605 606 607 608 609 610 611 612 613 614 615 616 617 618 619 620 621 622 623 624 625 626 627 628 629 630 631 632 633 634 635 636 637 638 639 640 641 642 643 644 645 646 647 648 649 650 651 652 653 654 655 656 657 658 659 660 661 662 663 664 665 666 667 668 669 670 671 672 673 674 675 676 677 678 679 680 681 682 683 684 685 686 687 688 689 690 691 692 693 694 695 696 697 698 699 700 701 702 703 704 705 706 707 708 709 710 711 712 713 714 715 716 717 718 719 720 721 722 723 724 725 726 727 728 729 730 731 732 733 734 735 736 737 738 739 740 741 742 743 744 745 746 747 748 749 750 751 752 753 754 755 756 757 758 759 760 761 762 763 764 765 766 767 768 769 770 771 772 773 774 775 776 777 778 779 780 781 782 783 784 785 786 787 788 789 790 791 792 793 794 795 796 797 798 799 800 801 802 803 804 805 806 807 808 809 810 811 812 813 814 815 816 817 818 819 820 821 822 823 824 825 826 827 828 829 830 831 832 833 834 835 836 837 838 839 840 841 842 843 844 845 846 847 848 849 850 851 852 853 854 855 856 857 858 859 860 861 862 863 864 865 866 867 868 869 870 871 872 873 874 875 876 877 878 879 880 881 882 883 884 885 886 887 888 889 890 891 892 893 894 895 896 897 898 899 900 901 902 903 904 905 906 907 908 909 910 911 912 913 914 915 916 917 918 919 920 921 922 923 924 925 926 927 928 929 930 931 932 933 934 935 936 937 938 939 940 941 942 943 944 945 946 947 948 949 950 951 952 953 954 955 956 957 958 959 960 961 962 963 964 965 966 967 968 969 970 971 972 973 974 975 976 977 978 979 980 981 982 983 984 985 986 987 988 989 990 991 992 993 994 995 996 997 998 999 1000

で表される 1, 2-ジカルボニル化合物又はそのヒドロキシ還元体、 (B) 酸素、及び (C) (c1) 金属化合物及び (c2) N-ヒドロキシ又は

N-オキソ環状イミド化合物から選択された少なくとも1種の化合物と、  
で構成されるアシル化剤とを反応させて、前記式(13)で表されるエチレン性二重結合を有するアシルアダマンタン誘導体を得ることを特徴とするアシル基含有橋かけ環式化合物の製造法を提供する。

- 5 本発明は、さらに、前記式(13)で表されるエチレン性二重結合を有するアシルアダマンタン誘導体を提供する。

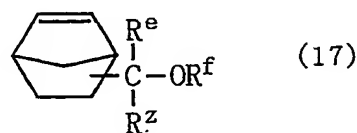
本発明の電子吸引性基含有単量体には、また、下記式(16)



(式中、Zは単結合又は酸素原子を示す。Zが単結合のとき、R<sup>x</sup>はフッ素原子含有基を示し、R<sup>y</sup>は-O R<sup>d</sup>基を示す。R<sup>d</sup>は水素原子、又はヒドロキシル基の保護基を示す。Zが酸素原子のとき、R<sup>x</sup>及びR<sup>y</sup>はフッ素原子含有基を示す。式中の環を構成する炭素原子は置換基を有していてもよい)

15 で表される化合物が含まれる。

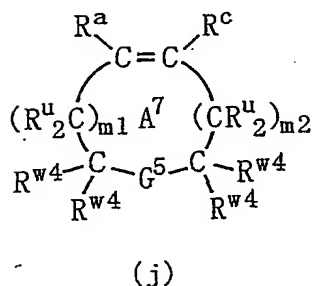
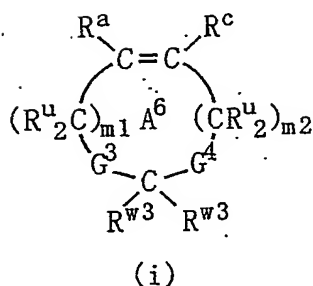
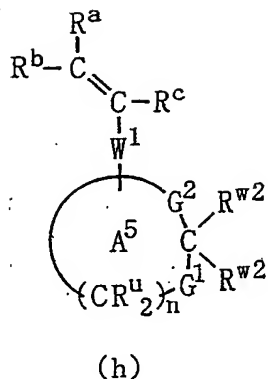
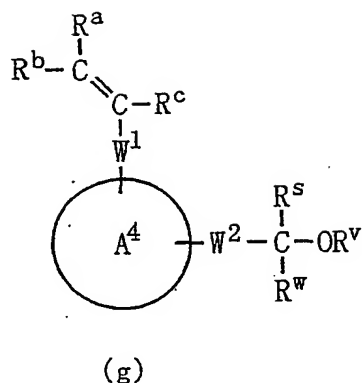
本発明の電子吸引性基含有単量体には、さらに、下記式(17)



(式中、R<sup>e</sup>は水素原子又は有機基を示す。R<sup>f</sup>は水素原子、又はヒドロキシル基の保護基を示す。R<sup>z</sup>はフッ素原子含有基を示す。式中の環を構成する炭素原子は置換基を有していてもよい)

で表される化合物が含まれる。

25 本発明は、また、下記式(g)、(h)、(i)又は(j)

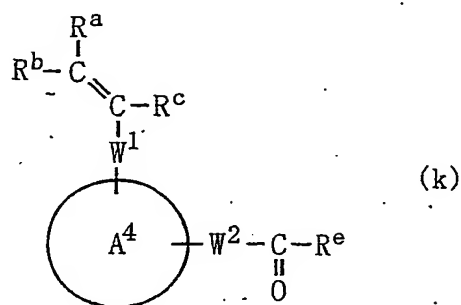


(式中、 $A^4$ 、 $A^5$ 、 $A^6$ 、 $A^7$ は環を示し、 $R^a$ 、 $R^b$ 、 $R^c$ 、 $R^u$ は、同一又は異なって、水素原子又は有機基を示す。式(g)における $R^s$ 、 $R^w$ 及び $R^v$ のうち少なくとも1つ、式(h)における2つの $R^{w2}$ のうち少なくとも1つ、式(i)における2つの $R^{w3}$ のうち少なくとも1つ、式(j)における4つの $R^{w4}$ のうち少なくとも1つは、それぞれ電子吸引基を示し、残りは水素原子又は有機基を示す。 $W^1$ は単結合又は連結基を示し、 $W^2$ は連結基を示す。 $n$ は2～25の整数を示し、 $m1$ 及び $m2$ はそれぞれ0～2の整数を示す。 $G^1$ 、 $G^3$ 、 $G^4$ 、 $G^5$ はそれぞれヘテロ原子からなる連結基を示し、 $G^2$ は単結合又はヘテロ原子からなる連結基を示す。但し、 $G^1$ が酸素原子の場合は $G^2$ はヘテロ原子からなる連結基である。 $R^a$ 、 $R^b$ 、 $R^c$ 、 $R^s$ 、 $R^u$ 、 $R^v$ 、 $R^w$ 、 $R^{w2}$ 、 $R^{w3}$ 、 $R^{w4}$ 、 $W^1$ 、 $W^2$ 、 $A^4$ 環を構成する炭素原子、 $A^5$ 環を構成する炭素原子、 $A^6$ 環を構成する炭素原子、 $A^7$ 環を構成する炭素原子は、それぞれ2以上が結合して環を形成していてもよい)

で表される電子吸引性基含有単量体を提供する。

前記  $R^a$ 、 $R^b$ 、 $R^c$ 、 $R^{w1}$ 、 $R^{w2}$ 、 $R^{w3}$ 、 $R^{w4}$  における電子吸引性基として、フッ素原子含有基などが挙げられる。前記環  $A^4$  又は環  $A^5$  は、例えば 5～7 員の炭素環、5～7 員の含酸素複素環又は 5～7 員の含硫黄複素環を少なくとも含む単環又は橋かけ環である。前記電子吸引性基含有単量体は、環  $A^4$  又は環  $A^5$  を含む炭素数 7～15 の橋かけ環骨格を有していてもよい。また、前記電子吸引性基含有単量体において、環  $A^6$  又は環  $A^7$  は 5～6 員の含酸素複素環又は 5～6 員の含硫黄複素環であつてもよい。

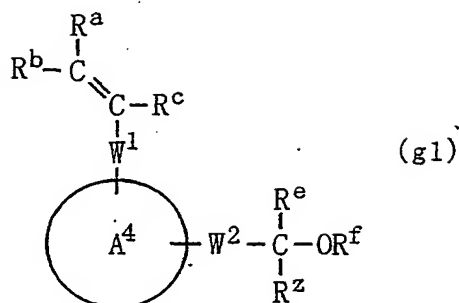
10 本発明は、さらに、下記式 (k)



15 (式中、 $A^4$  は環を示し、 $R^a$ 、 $R^b$ 、 $R^c$  及び  $R^e$  は、同一又は異なつて、水素原子又は有機基を示す。 $W^1$  は単結合又は連結基を示し、 $W^2$  は連結基を示す。 $R^a$ 、 $R^b$ 、 $R^c$ 、 $R^e$ 、 $W^1$ 、 $W^2$ 、 $A^4$  環を構成する炭素原子は、それぞれ 2 以上が結合して環を形成していてもよい)

20 で表されるエチレン性二重結合を有するアシル基含有環式化合物とフッ素試薬とを反応させるか、又は式 (k) で表されるエチレン性二重結合を有するアシル基含有環式化合物とフッ素試薬とを反応させた後、保護基導入反応に付して、下記式 (g1)

18



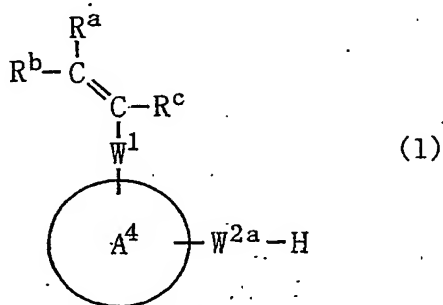
5

(式中、 $R^*$ はフッ素原子含有基を示し、 $R^f$ は水素原子、又はヒドロキシル基の保護基を示す。 $A^4$ 、 $R^a$ 、 $R^b$ 、 $R^c$ 、 $R^e$ 、 $W^1$ 、 $W^2$ は前記に同じ。 $R^a$ 、 $R^b$ 、 $R^c$ 、 $R^e$ 、 $W^1$ 、 $W^2$ 、 $A^4$ 環を構成する炭素原子は、それぞれ2以上が結合して環を形成していてもよい)

10

で表されるエチレン性二重結合を有するフッ素原子含有単量体を得ることを特徴とする電子吸引性基含有単量体の製造法を提供する。

本発明は、さらにまた、下記式(1)



15

(式中、 $A^4$ は環を示し、 $R^a$ 、 $R^b$ 及び $R^c$ は、同一又は異なって、水素原子又は有機基を示す。 $W^1$ は単結合又は連結基を示し、 $W^{2a}$ は酸素原子又は硫黄原子を示す。 $R^a$ 、 $R^b$ 、 $R^c$ 、 $W^1$ 、 $A^4$ 環を構成する炭素原子は、それぞれ2以上が結合して環を形成していてもよい)

20

で表されるエチレン性二重結合を有するヒドロキシル基又はメルカプト基含有環式化合物と、下記式(m)



25



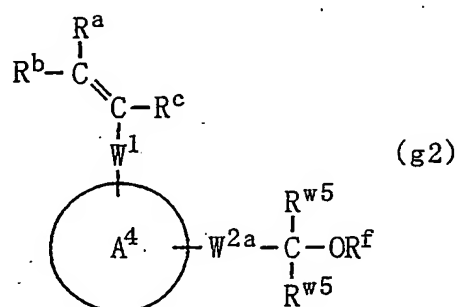
(式中、 $R^{w5}$ はフッ素原子含有基を示す)

で表されるフッ素原子含有カルボニル化合物とを反応させるか、又は式

(1) で表されるエチレン性二重結合を有するヒドロキシル基又はメル

カプト基含有環式化合物と式 (m) で表されるフッ素原子含有カルボニル

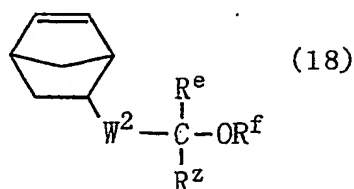
化合物とを反応させた後、保護基導入反応に付して、下記式 (g2)



(式中、 $R^f$ は水素原子、又はヒドロキシル基の保護基を示す。 $A^4$ 、 $R^a$ 、 $R^b$ 、 $R^c$ 、 $R^{w5}$ 、 $W^1$ 、 $W^{2a}$ は前記に同じ。 $R^a$ 、 $R^b$ 、 $R^c$ 、 $W^1$ 、 $A^4$ 環を構成する炭素原子は、それぞれ2以上が結合して環を形成していてもよい)

で表されるエチレン性二重結合を有するフッ素原子含有単量体を得ることを特徴とする電子吸引性基含有単量体の製造法を提供する。

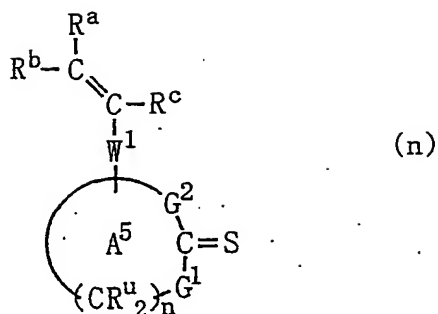
本発明の電子吸引性基含有単量体には、下記式 (18)



(式中、 $R^e$ は水素原子又は有機基を示す。 $W^2$ は連結基を示す。 $R^f$ は水素原子、又はヒドロキシル基の保護基を示す。 $R^z$ はフッ素原子含有基を示す。式中の環を構成する炭素原子は置換基を有していてもよい)

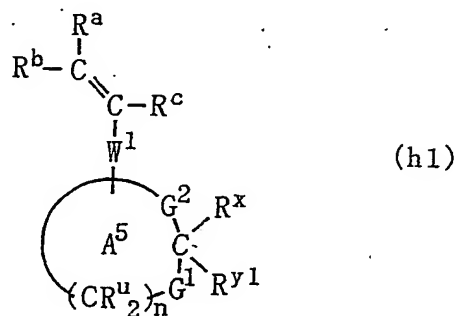
で表される化合物も含まれる。

本発明は、また、下記式 (n)



(式中、 $A^5$ は環を示し、 $R^a$ 、 $R^b$ 、 $R^c$ 及び $R^u$ は、同一又は異なって、水素原子又は有機基を示す。 $W^1$ は単結合又は連結基を示し、 $n$ は2～25の整数を示す。 $G^1$ はヘテロ原子からなる連結基を示し、 $G^2$ は単結合又はヘテロ原子からなる連結基を示す。但し、 $G^1$ が酸素原子の場合は $G^2$ はヘテロ原子からなる連結基である。 $R^a$ 、 $R^b$ 、 $R^c$ 、 $R^u$ 、 $W^1$ 、 $A^5$ 環を構成する炭素原子は、それぞれ2以上が結合して環を形成していてもよい)

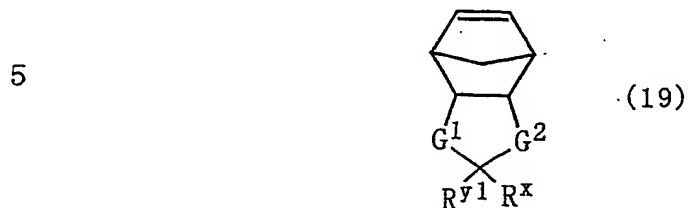
で表されるエチレン性二重結合を有するチオカルボニル基含有環式化合物とフッ素試薬とを反応させて、下記式 (h1)



(式中、 $R^x$ 、 $R^{y1}$ はフッ素原子含有基を示す。 $A^5$ 、 $R^a$ 、 $R^b$ 、 $R^c$ 、 $R^u$ 、 $W^1$ 、 $n$ 、 $G^1$ 、 $G^2$ は前記に同じ。 $R^a$ 、 $R^b$ 、 $R^c$ 、 $R^u$ 、 $W^1$ 、 $A^5$ 環を構成する炭素原子は、それぞれ2以上が結合して環を形成していてもよい)

で表されるエチレン性二重結合を有するフッ素原子含有単量体を得ることを特徴とする電子吸引性基含有単量体の製造法を提供する。

本発明の電子吸引性基含有単量体には、下記式 (19)



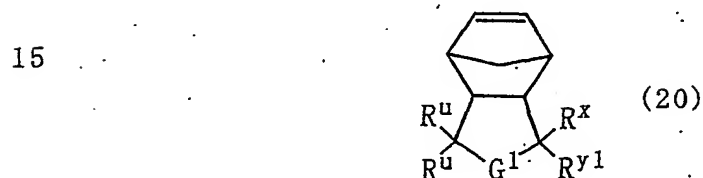
(式中、 $R^*$ 、 $R^{y1}$ はフッ素原子含有基を示す。 $G^1$ はヘテロ原子からなる連結基を示し、 $G^2$ は単結合又はヘテロ原子からなる連結基を示す。

10 但し、 $G^1$ が酸素原子の場合は $G^2$ はヘテロ原子からなる連結基である。

式中の環を構成する炭素原子は置換基を有していてもよい)

で表される化合物も含まれる。

本発明の電子吸引性基含有単量体には、下記式 (20)

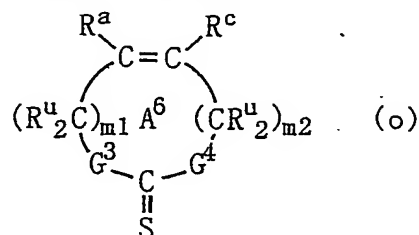


(式中、 $R^*$ 、 $R^{y1}$ はフッ素原子含有基を示し、 $R^u$ は水素原子又は有機基を示す。 $G^1$ はヘテロ原子からなる連結基を示す。式中の環を構成する

20 炭素原子は置換基を有していてもよい)

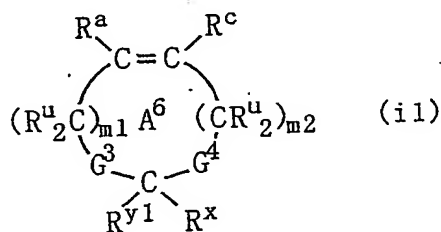
で表される化合物も含まれる。

本発明は、さらに、下記式 (o)



(式中、 $A^6$ は環を示し、 $R^a$ 、 $R^c$ 及び $R^u$ は、同一又は異なって、水素原子又は有機基を示す。 $m_1$ 及び $m_2$ はそれぞれ0～2の整数を示す。 $G^3$ 、 $G^4$ はそれぞれヘテロ原子からなる連結基を示す。 $R^a$ 、 $R^c$ 、 $R^u$ 、 $A^6$ 環を構成する炭素原子は、それぞれ2以上が結合して環を形成していてもよい)

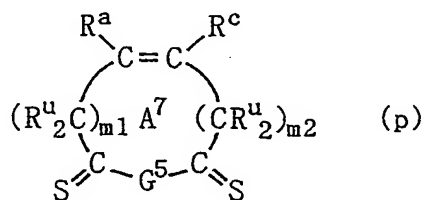
で表されるエチレン性二重結合を有するチオカルボニル基含有環式化合物とフッ素試薬とを反応させて、下記式 (i1)



(式中、 $R^x$ 、 $R^{y1}$ はフッ素原子含有基を示す。 $A^6$ 、 $R^a$ 、 $R^c$ 、 $R^u$ 、 $m_1$ 、 $m_2$ 、 $G^3$ 、 $G^4$ は前記に同じ。 $R^a$ 、 $R^c$ 、 $R^u$ 、 $A^6$ 環を構成する炭素原子は、それぞれ2以上が結合して環を形成していてもよい)

で表されるエチレン性二重結合を有するフッ素原子含有単量体を得ることを特徴とする電子吸引性基含有単量体の製造法を提供する。

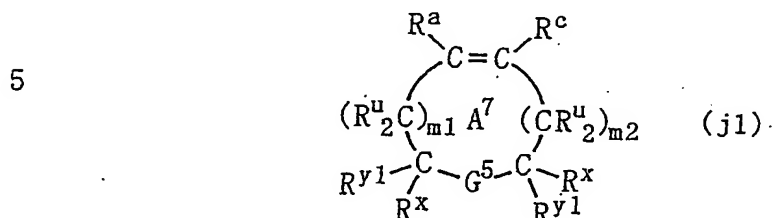
本発明は、さらにまた、下記式 (p)



(式中、 $A^7$ は環を示し、 $R^a$ 、 $R^c$ 及び $R^u$ は、同一又は異なって、水素原子又は有機基を示す。 $m_1$ 及び $m_2$ はそれぞれ0～2の整数を示す。 $G^5$ はヘテロ原子からなる連結基を示す。 $R^a$ 、 $R^c$ 、 $R^u$ 、 $A^7$ 環を構成する

炭素原子は、それぞれ 2 以上が結合して環を形成していてもよい)

で表されるエチレン性二重結合を有するチオカルボニル基含有環式化合物とフッ素試薬とを反応させて、下記式 (j1)



(式中、R<sup>x</sup>、R<sup>y1</sup>はフッ素原子含有基を示す。A<sup>7</sup>、R<sup>a</sup>、R<sup>c</sup>、R<sup>u</sup>、m1、m2、G<sup>5</sup>は前記に同じ。R<sup>a</sup>、R<sup>c</sup>、R<sup>u</sup>、A<sup>7</sup>環を構成する炭素原子は、それぞれ2以上が結合して環を形成していてもよい)

で表されるエチレン性二重結合を有するフッ素原子含有単量体を得ることを特徴とする電子吸引性基含有単量体の製造法を提供する。

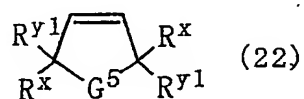
本発明の電子吸引性基含有単量体には、下記式 (21)



(式中、 $R^*$ 、 $R'^1$ はフッ素原子含有基を示す。 $G^3$ 、 $G^4$ はそれぞれヘテロ原子からなる連結基を示す。式中の環を構成する炭素原子は置換基を有していてもよい)

20 で表される化合物も含まれる。

本発明の電子吸引性基含有単量体には、下記式 (22)

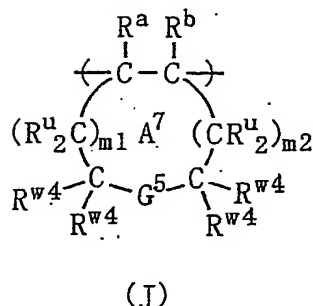
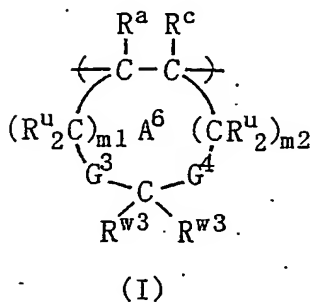
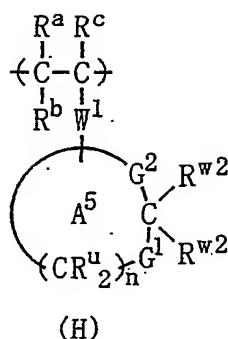
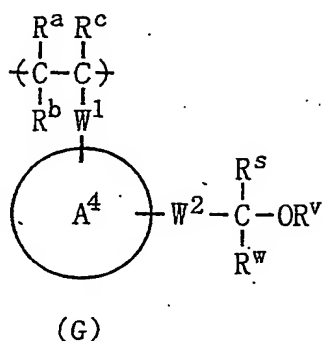


25 (式中、R<sup>x</sup>、R<sup>y1</sup>はフッ素原子含有基を示す。G<sup>5</sup>はヘテロ原子からなる連結基を示す。式中の環を構成する炭素原子は置換基を有していても

よい)

で表される化合物も含まれる。

本発明は、また、下記式 (G)、(H)、(I) 又は (J) で表される繰り返り単位の少なくとも 1 種を含むフォトレジスト用高分子化合物を提供する。



(式中、 $A^4$ 、 $A^5$ 、 $A^6$ 、 $A^7$ は環を示し、 $R^a$ 、 $R^b$ 、 $R^c$ 、 $R^w$ は、同一又は異なって、水素原子又は有機基を示す。式 (G) における  $R^s$ 、 $R^w$  及び  $R^v$  のうち少なくとも 1 つ、式 (H) における 2 つの  $R^{w2}$  のうち少なくとも 1 つ、式 (I) における 2 つの  $R^{w3}$  のうち少なくとも 1 つ、式 (J) における 4 つの  $R^{w4}$  のうち少なくとも 1 つは、それぞれ電子吸引性基を示し、残りは水素原子又は有機基を示す。 $W^1$ は単結合又は連結基を示し、 $W^2$ は連結基を示す。 $n$ は 2 ~ 25 の整数を示し、 $m1$ 及び $m2$ はそれぞれ 0 ~ 2 の整数を示す。 $G^1$ 、 $G^3$ 、 $G^4$ 、 $G^5$ はそれぞれヘテロ原子からなる連結基を示し、 $G^2$ は単結合又はヘテロ原子からなる連結基を示す。但し、 $G^1$ が酸素原子の場合は $G^2$ はヘテロ原子からなる連結

基である。R<sup>a</sup>、R<sup>b</sup>、R<sup>c</sup>、R<sup>s</sup>、R<sup>u</sup>、R<sup>v</sup>、R<sup>w</sup>、R<sup>w2</sup>、R<sup>w3</sup>、R<sup>w4</sup>、W<sup>1</sup>、W<sup>2</sup>、A<sup>4</sup>環を構成する炭素原子、A<sup>5</sup>環を構成する炭素原子、A<sup>6</sup>環を構成する炭素原子、A<sup>7</sup>環を構成する炭素原子は、それぞれ2以上が結合して環を形成していてもよい)

- 5 本発明は、さらに、前記フォトレジスト用高分子化合物と光酸発生剤とを少なくとも含む感光性樹脂組成物を提供する。

本発明は、さらにまた、前記感光性樹脂組成物を被加工基板上に塗布する工程、220nm以下の波長の光で露光する工程、ベークを行う工程、及び現像を行う工程を少なくとも含むことを特徴とするパターン形成方法を提供する。この方法において、露光光としてF<sub>2</sub>エキシマレーザー光を用いてもよい。

10

本発明は、また、前記パターン形成方法によりパターンを形成する工程を含む半導体の製造方法を提供する。

- 15 なお、本明細書において、「単量体」とは、重合反応によってポリマー（重合体）を形成する場合の出発物質であり、ポリマーの単位化合物を意味する。また、「有機基」とは、炭素原子含有基だけでなく、例えば、ハロゲン原子、ヒドロキシル基、メルカプト基、アミノ基、ニトロ基、スルホン酸基などの非金属原子含有基を含む広い意味で用いる。「フッ素原子含有基」にはフッ素原子も含まれる。R<sup>d</sup>等における「ヒドロキシル基の保護基」とは、ヒドロキシル基から誘導可能な官能基を意味し、脱保護が容易な基のみならず脱保護が困難な基も含まれる。「フッ素試薬」とは、フッ素原子だけでなくトリフルオロメチル基などの広くフッ素原子含有基を導入可能な試薬を意味する。
- 20

- 25 発明を実施するための最良の形態

[電子吸引性基含有単量体]

本発明の電子吸引性基含有単量体は、前記式 (a)、(b) 又は (c) で表される。また、本発明の電子吸引性基含有単量体には、前記式 (g)、(h)、(i) 又は (j) で表される単量体も含まれる。

式 (a) で表される電子吸引性基含有単量体 (重合性環式化合物) において、環 A<sup>1</sup> としては、非芳香族性の炭素環又は複素環が好ましく、特に好ましくは非芳香族性炭素環、非芳香族性酸素原子含有複素環である。非芳香族性炭素環としては、例えば、シクロペンタン環、シクロヘキサン環、シクロヘキセン環、シクロヘプタン環、シクロオクタン環、シクロデカン環、シクロドデカン環などの単環；アダマンタン環、ノルボルナン環、ノルボルネン環、デカリン環、パーヒドロインデン環、パーヒドロフルオレン環、パーヒドロアントラセン環、トリシクロ [5.2.1.0<sup>2,6</sup>] デカン環、テトラシクロ [4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>] ドデカン環などの橋かけ環が挙げられる。非芳香族性酸素原子含有複素環としては、例えば、3-オキサトリシクロ [4.3.1.1<sup>4,8</sup>] ウンデカン環、2-オキサビシクロ [3.2.1<sup>1,5</sup>] オクタン環、3-オキサビシクロ [3.2.1<sup>1,5</sup>] オクタン環、2-オキサビシクロ [2.2.2<sup>1,4</sup>] オクタン環、6-オキサトリシクロ [3.2.1.1<sup>3,8</sup>] ノナン環などが例示される。環 A<sup>1</sup> は置換基を有していてもよい。置換基としては後述の有機基や、炭化水素基が有していてもよい置換基と同様の基が挙げられる。

R<sup>a</sup>、R<sup>b</sup>、R<sup>c</sup> は、同一又は異なって、水素原子又は有機基を示す。前記有機基としては、特に限定されないが、その代表的な例は、炭化水素基、複素環式基、ハロゲン原子、アルコキシカルボニル基、アリーロキシカルボニル基、アシル基、シアノ基、ニトロ基などである。

前記炭化水素基には、脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基、芳香族炭化水素基が含まれる。脂肪族炭化水素基としては、例えば、メチル、



エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、s-ブチル、  
t-ブチル、ペンチル、ヘキシル、オクチル、デシル、テトラデシル、  
ヘキサデシル、オクタデシル、アリルなどの炭素数1~20（好ましく  
は1~10、さらに好ましくは1~6）程度の直鎖状又は分岐鎖状の脂  
5 肪族炭化水素基（アルキル基、アルケニル基及びアルキニル基）などが  
挙げられる。脂環式炭化水素基としては、例えば、シクロプロピル、シ  
クロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘキセニル、シ  
クロオクチル、シクロデシル、シクロドデシル基などの炭素数3~20  
（好ましくは炭素数3~15）程度の脂環式炭化水素基（シクロアルキ  
10 ル基、シクロアルケニル基等）などが挙げられる。芳香族炭化水素基と  
しては、例えば、フェニル、ナフチル基等の炭素数6~14程度の芳香  
族炭化水素基などが挙げられる。

これらの炭化水素基は、種々の置換基、例えば、ハロゲン原子（フッ  
素、塩素、臭素、ヨウ素原子）、オキシ基、保護基で保護されていても  
15 よいヒドロキシル基、保護基で保護されていてもよいヒドロキシメチル  
基、保護基で保護されていてもよいアミノ基、保護基で保護されてい  
てもよいカルボキシル基、置換オキシカルボニル基、置換又は無置換カル  
バモイル基、ニトロ基、アシル基、シアノ基、アルキル基（例えば、メ  
チル、エチル基などのC<sub>1-4</sub>アルキル基など）、シクロアルキル基、ア  
20 リール基（例えば、フェニル、ナフチル基など）、複素環式基などを有  
していてもよい。前記保護基としては、有機合成の分野で慣用の保護基  
を使用できる。置換基を有する炭化水素基の代表的な例として、クロロ  
メチル基、トリフルオロメチル基などのハロゲン化炭化水素基などが挙  
げられる。

25 前記複素環式基を構成する複素環には、芳香族性複素環及び非芳香族  
性複素環が含まれる。このような複素環としては、例えば、ヘテロ原子

として酸素原子を含む複素環（例えば、フラン、テトラヒドロフラン、オキサゾール、イソオキサゾールなどの5員環、4-オキソ-4H-ピラン、テトラヒドロピラン、モルホリンなどの6員環、ベンゾフラン、イソベンゾフラン、4-オキソ-4H-クロメン、クロマン、イソクロマンなどの縮合環など）、ヘテロ原子としてイオウ原子を含む複素環（例えば、チオフェン、チアゾール、イソチアゾール、チアジアゾールなどの5員環、4-オキソ-4H-チオピランなどの6員環、ベンゾチオフェンなどの縮合環など）、ヘテロ原子として窒素原子を含む複素環（例えば、ピロール、ピロリジン、ピラゾール、イミダゾール、トリアゾールなどの5員環、ピリジン、ピリダジン、ピリミジン、ピラジン、ペリジン、ピペラジンなどの6員環、インドール、インドリン、キノリン、アクリジン、ナフチリジン、キナゾリン、プリンなどの縮合環など）などが挙げられる。これらの複素環式基は、置換基（例えば、前記炭化水素基が有していてもよい置換基と同様の基）を有していてもよい。

前記ハロゲン原子には、フッ素、塩素、臭素及びヨウ素原子が含まれる。前記アルコキシカルボニル基として、例えば、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基などが挙げられる。アリールオキシカルボニル基として、例えば、フェニルオキシカルボニル基などが挙げられる。アシル基には、ホルミル基、アセチル基、プロピオニル基、ベンゾイル基などが挙げられる。

好ましい $R^a$ 、 $R^b$ 、 $R^c$ には、水素原子；メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル等の $C_{1-10}$ 脂肪族炭化水素基（特に、 $C_{1-4}$ アルキル基）；脂環式炭化水素基（特に、 $C_{3-15}$ シクロアルキル基又はシクロアルケニル基等）； $C_{6-14}$ アリール基；トリフルオロメチル基などのハロゲン化炭化水素基；フッ素原子、塩素原子などのハロゲン原子などが含まれる。

$R^s$ 、 $R^w$ 及び $R^v$ のうち少なくとも1つ、 $R^t$ 及び $R^{w1}$ のうち少なくとも1つ、2つの $R^{w2}$ のうち少なくとも1つは、それぞれ電子吸引基を示し、残りは水素原子又は有機基を示す。

電子吸引性基としては、例えば、フッ素原子などのハロゲン原子、トリフルオロメチル基などのハロゲン化炭化水素基、メトキシカルボニル基などのアルコキシカルボニル基、フェノキシカルボニル基などのアリアルオキシカルボニル基、アセチル基などのアシル基、シアノ基、アリアル基、1-アルケニル基などが挙げられる。これらの中でも、フッ素原子やトリフルオロメチル基などのフッ素原子含有基が好ましい。有機基としては前記 $R^a$ 、 $R^b$ 、 $R^c$ はにおける有機基と同様のものが例示される。 $R^s$ と $R^w$ はともに電子吸引性基であるのが好ましい。また、 $R^v$ としては、後述の $R^d$ と同様、ヒドロキシル基の保護基であってもよい。

$W^1$ は単結合又は連結基を示す。連結基としては、例えば、メチレン基、エチレン基などのアルキレン基；アルケニレン基；フェニレン基などのアリーレン基；エステル結合（ $-C(=O)-O-$ ）；ケトン基（ $-C(=O)-$ ）；酸素原子（エーテル結合）；硫黄原子（チオエーテル結合）；これらを複数個連結した2価の基などが挙げられる。 $W^1$ としては、単結合やエステル結合である場合が多く、特に単結合であるのが好ましい。

前記 $R^a$ 、 $R^b$ 、 $R^c$ 、 $R^s$ 、 $R^v$ 、 $R^w$ 、 $W^1$ 、 $A^1$ 環を構成する炭素原子は、それぞれ2以上が結合して環を形成していてもよい。このような環として、例えば、シクロプロパン、シクロブタン、シクロペンタン、シクロペンテン、シクロヘキサン、シクロヘキセン、シクロオクタン、シクロデカン、シクロドデカン環、デカリン環、アダマンタン環、ノルボルナン環、ノルボルネン環などの3～20員（好ましくは3～15員、

さらに好ましくは5～15員、特に5～8員)程度 of 非芳香族性炭素環 (シクロアルカン環、シクロアルケン環、橋かけ炭素環) ; 非芳香族性の酸素原子含有複素環などが挙げられる。これらの環は、置換基 (例えば、前記炭化水素基が有していてもよい置換基と同様の基) を有していてもよく、また他の環 (非芳香族性環又は芳香族性環) が縮合していてもよい。

環A<sup>1</sup>を構成する炭素原子が、R<sup>a</sup>、R<sup>b</sup>、R<sup>c</sup>、R<sup>d</sup>、R<sup>e</sup>、R<sup>f</sup>又はW<sup>1</sup>と結合する場合、縮合環が形成される。このような縮合環としては、前記橋かけ環、より具体的には、例えば、アダマンタン環、ノルボルナン環、ノルボルネン環などの橋かけ環式炭素環 ; 3-オキサトリシクロ [4. 3. 1. 1<sup>4,8</sup>] ウンデカン環、2-オキサビシクロ [3. 2. 1<sup>1,5</sup>] オクタン環、3-オキサビシクロ [3. 2. 1<sup>1,5</sup>] オクタン環、2-オキサビシクロ [2. 2. 2<sup>1,4</sup>] オクタン環、6-オキサトリシクロ [3. 2. 1. 1<sup>3,8</sup>] ノナン環などの橋かけ環式酸素原子含有複素環などが例示される。

W<sup>1</sup>が環A<sup>1</sup>に結合する位置は特に限定されないが、環A<sup>1</sup>が橋かけ環の場合には、橋頭位である場合が多い。

式(a)で表される電子吸引性基含有単量体の代表的な例として、式(a1)で表される化合物が挙げられる。また、より具体的な化合物としては、例えば、式(12)で表されるフッ素原子含有重合性アダマンタン誘導体、式(17)で表されるフッ素原子含有ノルボルネン誘導体などが例示される。

式(b)で表される電子吸引性基含有単量体 (重合性環式化合物) において、環A<sup>2</sup>としては、非芳香族性炭素環、例えば、シクロペンタン環、シクロヘキサン環、シクロヘプタン環、シクロオクタン環、シクロデカン環、シクロドデカン環などが挙げられる。nは2～25の整数を

示し、好ましくは4～19の整数、さらに好ましくは4～14の整数である。環A<sup>2</sup>は置換基を有していてもよい。置換基としては前述の有機基や、炭化水素基が有していてもよい置換基と同様の基が挙げられる。

R<sup>a</sup>、R<sup>b</sup>、R<sup>c</sup>、R<sup>d</sup>は、同一又は異なって、水素原子又は有機基を示す。複数のR<sup>d</sup>は、それぞれ、同一であってもよく異なってもよい。  
5 有機基としては、前記と同様である。

好ましいR<sup>a</sup>、R<sup>b</sup>、R<sup>c</sup>、R<sup>d</sup>には、水素原子；メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル等のC<sub>1-10</sub>脂肪族炭化水素基（特に、C<sub>1-4</sub>アルキル基）；脂環式炭化水素基（特に、C<sub>3-15</sub>シクロアルキル基又はシクロアルケニル基等）；C<sub>6-14</sub>アリール基；トリフルオロメチル基などのハロゲン化炭化水素基；フッ素原子、塩素原子などのハロゲン原子などが含まれる。R<sup>e</sup>としては、後述のR<sup>f</sup>と同様、ヒドロキシル基の保護基であってもよい。  
10

R<sup>w1</sup>、R<sup>i</sup>における電子吸引性基、有機基は、前記R<sup>a</sup>等における電子吸引性基、有機基と同様である。R<sup>w1</sup>としては電子吸引性基が好ましく、なかでも、フッ素原子やトリフルオロメチル基などのフッ素原子含有基が好ましい。W<sup>1</sup>は前記式（a）の場合と同様である。  
15

前記R<sup>a</sup>、R<sup>b</sup>、R<sup>c</sup>、R<sup>d</sup>、R<sup>e</sup>、R<sup>w1</sup>、W<sup>1</sup>、A<sup>2</sup>環を構成する炭素原子は、それぞれ2以上が結合して環を形成していてもよい。このような環として、例えば、前記式（a）で表される化合物においてR<sup>a</sup>、R<sup>b</sup>等の2以上が結合して形成する環と同様のものが例示される。  
20

環A<sup>2</sup>を構成する炭素原子が、R<sup>a</sup>、R<sup>b</sup>、R<sup>c</sup>、R<sup>d</sup>、R<sup>e</sup>、R<sup>w1</sup>又はW<sup>1</sup>と結合する場合、縮合環が形成される。このような縮合環としては、前記橋かけ環、より具体的には、例えば、アダマンタン環、ノルボルナン環、ノルボルネン環などの橋かけ環式炭素環；3-オキサトリシクロ[4.3.1.1<sup>4,8</sup>]ウンデカン環、2-オキサビシクロ[3.2.  
25

1<sup>1,5</sup>] オクタン環、3-オキサビシクロ [3. 2. 1<sup>1,5</sup>] オクタン環、2-オキサビシクロ [2. 2. 2<sup>1,4</sup>] オクタン環、6-オキサトリシクロ [3. 2. 1. 1<sup>3,8</sup>] ノナン環などの橋かけ環式酸素原子含有複素環などが例示される。

- 5 W<sup>1</sup>が環A<sup>2</sup>に結合する位置は特に限定されないが、環A<sup>2</sup>が橋かけ環を形成する場合には、橋頭位である場合が多い。

式 (b) で表される電子吸引性基含有単量体の代表的な例として、式 (b1) で表される化合物が挙げられる。より具体的な例としては、例えば、式 (1a) で表されるフッ素原子含有重合性アダマンタン誘導体、式  
10 (16) で表される化合物のうち、Zが単結合、R<sup>1</sup>が-O R<sup>d</sup>であるフッ素原子含有ノルボルネン誘導体などが例示される。

- 式 (c) で表される電子吸引性基含有単量体 (重合性環式化合物) において、環A<sup>3</sup>としては、非芳香族性酸素原子含有複素環、例えば、オキサン環、オキセパン環、オキソカン環、オキソナン環、オキセカン環  
15 等の6~21員程度の非芳香族性酸素原子含有複素環などが挙げられる。  
nは2~25の整数を示し、好ましくは4~19の整数、さらに好ましくは4~14の整数である。環A<sup>3</sup>は置換基を有していてもよい。置換基としては前述の有機基や、炭化水素基が有していてもよい置換基と同様の基が挙げられる。

- 20 R<sup>a</sup>、R<sup>b</sup>、R<sup>c</sup>、R<sup>d</sup>は、同一又は異なって、水素原子又は有機基を示す。複数のR<sup>d</sup>は、それぞれ、同一であってもよく異なってもよい。有機基としては、前記と同様である。

- 好ましいR<sup>a</sup>、R<sup>b</sup>、R<sup>c</sup>、R<sup>d</sup>には、水素原子；メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル等のC<sub>1-10</sub>脂肪族炭化水素基（特に、C<sub>1-4</sub>アルキル基）；脂環式炭化水素基（特に、C<sub>3-15</sub>シクロアルキル基又はシクロアルケニル基等）；C<sub>6-14</sub>アリール基；トリフルオロメチル基  
25

などのハロゲン化炭化水素基；フッ素原子、塩素原子などのハロゲン原子などが含まれる。

2つの $R^{w2}$ は、両者が電子吸引性基であるか、又は一方が電子吸引性基、他方が水素原子又は有機基である。電子吸引性基及び有機基は前記と同様である。2つの $R^{w2}$ はともに電子吸引性基であるのが好ましい。この場合、2つの $R^{w2}$ の電子吸引性基は同一であってもよく異なっているてもよい。電子吸引性基としてはフッ素原子やトリフルオロメチル基などのフッ素原子含有基が好ましい。 $W^1$ は前記式(a)の場合と同様である。

10 前記 $R^a$ 、 $R^b$ 、 $R^c$ 、 $R^d$ 、 $R^{w2}$ 、 $W^1$ 、 $A^3$ 環を構成する炭素原子は、それぞれ2以上が結合して環を形成していてもよい。このような環として、例えば、前記式(a)で表される化合物において $R^a$ 、 $R^b$ 等の2以上が結合して形成する環と同様のものが例示される。

15 環 $A^3$ を構成する炭素原子が、 $R^a$ 、 $R^b$ 、 $R^c$ 、 $R^d$ 、 $R^{w2}$ 又は $W^1$ と結合する場合、縮合環が形成される。このような縮合環としては、例えば、3-オキサトリシクロ[4.3.1.1<sup>4,8</sup>]ウンデカン環、2-オキサビシクロ[3.2.1<sup>1,5</sup>]オクタン環、3-オキサビシクロ[3.2.1<sup>1,5</sup>]オクタン環、2-オキサビシクロ[2.2.2<sup>1,4</sup>]オクタン環、6-オキサトリシクロ[3.2.1.1<sup>3,8</sup>]ノナン環などの  
20 橋かけ環式酸素原子含有複素環などが例示される。

$W^1$ が環 $A^3$ に結合する位置は特に限定されないが、環 $A^3$ が橋かけ環を形成する場合には、橋頭位である場合が多い。

式(c)で表される電子吸引性基含有単量体の代表的な例として、式(c1)で表される化合物が挙げられる。より具体的な例としては、例えば、式(1b)で表されるフッ素原子含有重合性3-オキサトリシクロ[4.3.1.1<sup>4,8</sup>]ウンデカン誘導体、式(16)で表される化合物の

うち、Zが酸素原子、R<sup>a</sup>及びR<sup>b</sup>がフッ素原子含有基であるフッ素原子含有重合性2-オキサビシクロ[3. 2. 1<sup>1, 5</sup>]オクタン誘導体などが例示される。

前記式(g)で表される電子吸引性基含有単量体(重合性環式化合物)において、環A<sup>4</sup>は式(a)における環A<sup>1</sup>と同様であり、R<sup>a</sup>、R<sup>b</sup>、R<sup>c</sup>、R<sup>d</sup>、R<sup>e</sup>、R<sup>f</sup>、R<sup>g</sup>、W<sup>1</sup>は式(a)の場合と同様である。W<sup>2</sup>における連結基としては、例えば、メチレン基、エチレン基などのアルキレン基；アルケニレン基；フェニレン基などのアリーレン基；エステル結合(—C(=O)—O—)；ケトン基(—C(=O)—)；酸素原子(エーテル結合)；硫黄原子(チオエーテル結合)；—NH—；これらを複数個連結した2価の基などが挙げられる。前記連結基は置換基を有していてもよい。W<sup>2</sup>としては、エステル結合(—C(=O)—O—)；ケトン基(—C(=O)—)；酸素原子(エーテル結合)；硫黄原子(チオエーテル結合)；—NH—；—CH<sub>2</sub>—O—などである場合が多い。

前記R<sup>a</sup>、R<sup>b</sup>、R<sup>c</sup>、R<sup>d</sup>、R<sup>e</sup>、R<sup>f</sup>、R<sup>g</sup>、W<sup>1</sup>、W<sup>2</sup>、A<sup>4</sup>環を構成する炭素原子は、それぞれ2以上が結合して環を形成していてもよい。このような環としては、前記式(a)においてR<sup>a</sup>、R<sup>b</sup>、R<sup>c</sup>、R<sup>d</sup>、R<sup>e</sup>、R<sup>f</sup>、R<sup>g</sup>、W<sup>1</sup>、A<sup>1</sup>環を構成する炭素原子のうち2以上が結合して形成する環と同様のものが挙げられる。

環A<sup>4</sup>を構成する炭素原子が、R<sup>a</sup>、R<sup>b</sup>、R<sup>c</sup>、R<sup>d</sup>、R<sup>e</sup>、R<sup>f</sup>、R<sup>g</sup>、W<sup>1</sup>又はW<sup>2</sup>と結合する場合、縮合環が形成される。このような縮合環としては、前記橋かけ環、より具体的には、例えば、アダマンタン環、ノルボルナン環、ノルボルネン環などの橋かけ環式炭素環；3-オキサトリシクロ[4. 3. 1. 1<sup>4, 8</sup>]ウンデカン環、2-オキサビシクロ[3. 2. 1<sup>1, 5</sup>]オクタン環、3-オキサビシクロ[3. 2. 1<sup>1, 5</sup>]オクタン環、2-オキサビシクロ[2. 2. 2<sup>1, 4</sup>]オクタン環、6-オキサ



トリシクロ [3. 2. 1. 1<sup>3,8</sup>] ノナン環などの橋かけ環式酸素原子含有複素環などが例示される。

W<sup>1</sup>が環 A<sup>4</sup>に結合する位置は特に限定されないが、環 A<sup>4</sup>が橋かけ環の場合には、橋頭位である場合が多い。W<sup>2</sup>が環 A<sup>4</sup>に結合する位置は特に限定されない。

式 (g) で表される電子吸引性基含有単量体の代表的な例として、式 (g1)、(g2) で表される化合物が挙げられる。また、より具体的な化合物としては、例えば、式 (18) で表されるフッ素原子含有ノルボルネン誘導体などが例示される。

式 (h) で表される電子吸引性基含有単量体 (重合性環式化合物) において、環 A<sup>5</sup>は式 (c) における環 A<sup>3</sup>と同様であり、R<sup>a</sup>、R<sup>b</sup>、R<sup>c</sup>、R<sup>d</sup>、R<sup>w2</sup>、W<sup>1</sup>、nは式 (c) の場合と同様である。G<sup>1</sup>はヘテロ原子からなる連結基を示し、G<sup>2</sup>は単結合又はヘテロ原子からなる連結基を示す。但し、G<sup>1</sup>が酸素原子の場合はG<sup>2</sup>はヘテロ原子からなる連結基である。

前記ヘテロ原子からなる連結基としては、主鎖部分に少なくとも1つ (例えば1~3個) のヘテロ原子を含む2価の基であればよく、例えば、酸素原子 (エーテル結合)、硫黄原子 (チオエーテル結合)、-S (=O) -O-、-S (=O)<sub>2</sub>-O-、-NH-、ケイ素原子 (-Si-)、-OP (=O) -O-などが挙げられる。これらの中でも、酸素原子 (エーテル結合)、硫黄原子 (チオエーテル結合)、-S (=O) -O-、-S (=O)<sub>2</sub>-O-などが好ましい。

前記R<sup>a</sup>、R<sup>b</sup>、R<sup>c</sup>、R<sup>d</sup>、R<sup>w2</sup>、W<sup>1</sup>、A<sup>5</sup>環を構成する炭素原子は、それぞれ2以上が結合して環を形成していてもよい。このような環としては、前記式 (a) においてR<sup>a</sup>、R<sup>b</sup>、R<sup>c</sup>、R<sup>d</sup>、R<sup>e</sup>、R<sup>f</sup>、R<sup>w</sup>、W<sup>1</sup>、A<sup>1</sup>環を構成する炭素原子のうち2以上が結合して形成する環と同様のもの

が挙げられる。

環 A<sup>5</sup>を構成する炭素原子が、R<sup>a</sup>、R<sup>b</sup>、R<sup>c</sup>、R<sup>d</sup>、R<sup>w2</sup>又はW<sup>1</sup>と結合する場合、縮合環が形成される。このような縮合環としては、橋かけ環、より具体的には、例えば、アダマンタン環、ノルボルナン環、ノルボルネン環などの橋かけ環式炭素環；3-チアトリシクロ [4. 3. 1. 1<sup>4,8</sup>] ウンデカン環、2-チアビシクロ [3. 2. 1<sup>1,5</sup>] オクタン環、3-チアビシクロ [3. 2. 1<sup>1,5</sup>] オクタン環、2-チアビシクロ [2. 2. 2<sup>1,4</sup>] オクタン環、6-チアトリシクロ [3. 2. 1. 1<sup>3,8</sup>] ノナン環などの橋かけ環式硫黄原子含有複素環などが例示される。

W<sup>1</sup>が環 A<sup>5</sup>に結合する位置は特に限定されないが、環 A<sup>5</sup>が橋かけ環の場合には、橋頭位である場合が多い。

式 (h) で表される電子吸引性基含有単量体の代表的な例として、式 (h1) で表される化合物が挙げられる。また、より具体的な化合物としては、例えば、式 (19)、(20) で表される電子吸引性基を有するノルボルネン誘導体などが例示される。

式 (i) で表される電子吸引性基含有単量体（重合性環式化合物）において、A<sup>6</sup>としては非芳香族性複素環が好ましく、例えば、ジオキソレン環、ジチオレン環などが例示される。R<sup>a</sup>、R<sup>c</sup>、R<sup>d</sup>は式 (c) の場合と同様であり、R<sup>w3</sup>における有機基、電子吸引性基は、式 (c) の R<sup>w2</sup>における有機基、電子吸引性基と同様である。m1及びm2はそれぞれ 0～2 の整数を示す。G<sup>3</sup>、G<sup>4</sup>におけるヘテロ原子からなる連結基としては、前記 G<sup>1</sup>におけるヘテロ原子からなる連結基と同様のものが例示される。なかでも、酸素原子（エーテル結合）、硫黄原子（チオエーテル結合）、-S(=O)-O-、-S(=O)<sub>2</sub>-O-などが好ましい。

前記  $R^a$ 、 $R^c$ 、 $R^d$ 、 $R^{w3}$ 、 $A^6$ 環を構成する炭素原子は、それぞれ2以上が結合して環を形成していてもよい。このような環としては、前記式(a)において $R^a$ 、 $R^b$ 、 $R^c$ 、 $R^s$ 、 $R^v$ 、 $R^w$ 、 $W^1$ 、 $A^1$ 環を構成する炭素原子のうち2以上が結合して形成する環と同様のものが挙げられる。

式(i)で表される電子吸引性基含有単量体の代表的な例として、式(i1)で表される化合物が挙げられる。また、より具体的な化合物としては、例えば、式(21)で表される電子吸引性基を有する複素環式化合物などが例示される。

式(j)で表される電子吸引性基含有単量体(重合性環式化合物)において、 $A^7$ としては非芳香族性複素環が好ましく、例えば、オキソレン環、チオレン環などが例示される。 $R^a$ 、 $R^c$ 、 $R^d$ は式(c)の場合と同様であり、 $R^{w4}$ における有機基、電子吸引性基は、式(c)の $R^{w2}$ における有機基、電子吸引性基と同様である。 $m1$ 及び $m2$ はそれぞれ0～2の整数を示す。 $G^5$ におけるヘテロ原子からなる連結基としては、前記 $G^1$ におけるヘテロ原子からなる連結基と同様のものが例示される。なかでも、酸素原子(エーテル結合)、硫黄原子(チオエーテル結合)、 $-S(=O)-O-$ 、 $-S(=O)_2-O-$ などが好ましい。

前記  $R^a$ 、 $R^c$ 、 $R^d$ 、 $R^{w4}$ 、 $A^7$ 環を構成する炭素原子は、それぞれ2以上が結合して環を形成していてもよい。このような環としては、前記式(a)において $R^a$ 、 $R^b$ 、 $R^c$ 、 $R^s$ 、 $R^v$ 、 $R^w$ 、 $W^1$ 、 $A^1$ 環を構成する炭素原子のうち2以上が結合して形成する環と同様のものが挙げられる。

式(j)で表される電子吸引性基含有単量体の代表的な例として、式(j1)で表される化合物が挙げられる。また、より具体的な化合物としては、例えば、式(22)で表される電子吸引性基を有する複素環式化合物

物などが例示される。

本発明の電子吸引性基含有単量体においては、前記 $R^*$ 、 $R^v$ 、 $R^w$ 、 $R^1$ 、 $R^{w1}$ 、 $R^{w2}$ 、 $R^{w3}$ 、 $R^{w4}$ における電子吸引基として、特にフッ素原子含有基が好ましい。また、前記環 $A^1$ 、環 $A^2$ 、環 $A^3$ 、環 $A^4$ 又は環 $A^5$ は、5～7員の炭素環又は含酸素複素環を少なくとも含む単環又は橋かけ環であるのが好ましい。さらに、好ましい電子吸引性基含有単量体は、環 $A^1$ 、環 $A^2$ 、環 $A^3$ 、環 $A^4$ 又は環 $A^5$ を含む炭素数7～15の橋かけ環骨格を有する。前記環 $A^6$ 、環 $A^7$ は、5～6員の含酸素複素環又は5～6員の含硫黄複素環であるのが好ましい。

10 [式 (b1) で表される化合物とその製造]

式 (b1) で表される化合物は、式 (b) で表される化合物のうち、 $R^{w1}$ がフッ素原子含有基であり、 $R^1$ が水素原子、又はヒドロキシル基の保護基である化合物に相当する。

式 (b1) 中、 $R^*$ におけるフッ素原子含有基としては、例えば、フッ素原子、トリフルオロメチル基などが挙げられる。 $R^4$ におけるヒドロキシル基の保護基としては、例えば、アルキル基（例えば、メチル、*t*-ブチル基などの $C_{1-4}$ アルキル基など）、アルケニル基（例えば、アリル基など）、シクロアルキル基（例えば、シクロヘキシル基など）、アリアル基（例えば、2, 4-ジニトロフェニル基など）、アラルキル基（例えば、ベンジル、2, 6-ジクロロベンジル、3-ブロモベンジル、2-ニトロベンジル、トリフェニルメチル基など）；置換メチル基（例えば、メトキシメチル、メチルチオメチル、ベンジルオキシメチル、*t*-ブトキシメチル、2-メトキシエトキシメチル、2, 2, 2-トリクロロエトキシメチル、ビス（2-クロロエトキシ）メチル、2-（トリメチルシリル）エトキシメチル基など）、置換エチル基（例えば、1-エトキシエチル、1-メチル-1-メトキシエチル、1-イソプロ

15

20

25

ポキシエチル、2, 2, 2-トリクロロエチル基など)、テトラヒドロ  
ピラニル基、テトラヒドロフラニル基、1-ヒドロキシアルキル基 (例  
えば、1-ヒドロキシエチル、1-ヒドロキシヘキシル、1-ヒドロキ  
シデシル、1-ヒドロキシヘキサデシル基など) 等のヒドロキシル基と  
5 アセタール又はヘミアセタール基を形成可能な基など; アシル基 (例え  
ば、ホルミル、アセチル、プロピオニル、ブチリル、イソブチリル、バ  
レリル、ピバロイル基などのC<sub>1-6</sub>脂肪族アシル基; アセトアセチル基  
; ベンゾイル、ナフトイル基などの芳香族アシル基など)、アルコキシ  
カルボニル基 (例えば、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、*t*-  
10 ーブトキシカルボニル基などのC<sub>1-4</sub>アルコキシカルボニル基など)  
、アラルキルオキシカルボニル基 (例えば、ベンジルオキシカルボニル  
基、*p*-メトキシベンジルオキシカルボニル基など)、置換又は無置換  
カルバモイル基 (例えば、カルバモイル、メチルカルバモイル、フェニ  
ルカルバモイル基など)、ジアルキルホスフィノチオイル基、ジアリー  
15 ルホスフィノチオイル基、置換シリル基 (例えば、トリメチルシリル、  
*t*-ブチルジメチルシリル、トリベンジルシリル、トリフェニルシリル  
基など)、フッ素原子含有基 (例えば、トリフルオロメチル基等) など  
が例示できる。好ましいヒドロキシル基の保護基には、C<sub>1-4</sub>アルキル  
基; 置換メチル基、置換エチル基、1-ヒドロキシアルキル基などのヒ  
20 ドロキシル基とアセタール又はヘミアセタール基を形成可能な基; アシ  
ル基、C<sub>1-4</sub>アルコキシカルボニル基、置換又は無置換カルバモイル  
基、置換シリル基などが含まれる。

式 (b1) で表されるエチレン性二重結合を有するフッ素原子含有単量  
体は、式 (d) で表されるエチレン性二重結合を有する環状ケトンとフ  
25 ッ素試薬とを反応させるか、又は式 (d) で表されるエチレン性二重結  
合を有する環状ケトンとフッ素試薬とを反応させた後、保護基導入反応

5

10

20

25

## [式 (c1) で表される化合物とその製造]

式 (c1) で表される化合物は、式 (c) で表される化合物のうち、2つの  $R^{*2}$  がフッ素原子含有基である化合物に相当する。式 (c1) 中、 $R^*$ 、 $R^{*1}$  はにおけるフッ素原子含有基としては、例えば、フッ素原子、  
5 トリフルオロメチル基などが挙げられる。

式 (c1) で表されるエチレン性二重結合を有するフッ素原子含有単量体は、式 (e) で表されるエチレン性二重結合を有する環状チオエステルとフッ素試薬とを反応させることにより製造できる。式 (e) 中の各記号は前記と同様である。

10 フッ素試薬としては、チオカルボニル基をフッ素原子含有基を有するメチレン基に変換可能な試剤であれば特に限定されないが、中でも三フッ化ジエチルアミノ硫黄 (DAST)、テトラブチルアンモニウムフルオライド・ $(HF)_2$ 、 $TBA^+H_2F_3^-$ /N-ブロモスクシンイミドなどのフッ素化剤 (フッ素原子導入試薬) やトリフルオロメチル化剤などが好ましい。前記「 $TBA^+$ 」はテトラブチルアンモニウムイオンを示す。

15 反応はフッ素試薬の種類に応じ、通常用いられる条件を採用できる。例えば、フッ素試薬としてフッ素化剤を用いる場合、塩化メチレンなどの適当な溶媒中、 $-70^\circ C \sim 50^\circ C$  程度の温度で行われる。フッ素化剤の使用量は、式 (e) で表される化合物 1 モルに対して、0.9 ~ 5 モル程度である。反応終了後、例えば、抽出、蒸留、晶析、再結晶、カラムクロマトグラフィー等の分離手段により目的物を分離精製できる。前記フッ素化剤を用いた場合には、通常、式 (c1) において  $R^*$  及び  $R^{*1}$  がフッ素原子である化合物が得られる。

## [式 (e) で表される化合物]

25 式 (e) で表される環状チオエステル骨格を有する単量体は、例えば

、対応する環状エステル（ラクトン）骨格を有する化合物を硫黄化剤と反応させることにより得ることができる。硫黄化剤としては、カルボニル基をチオカルボニル基に変換可能な試剤であれば特に限定されないが、特に 2, 4-ビス（4-メトキシフェニル）-1, 3, 2, 4-ジチアジホスフェタン 2, 4-ジスルフィド（Lawesson 試薬）などが好ましい。反応は、例えばトルエンなどの適当な溶媒中、50℃～200℃程度の温度で行われる。硫黄化剤の使用量は、ラクトン 1 モルに対して、0.9～2 モル程度である。反応終了後、例えば、抽出、蒸留、晶析、再結晶、カラムクロマトグラフィー等の分離手段により式（e）で表される重合性環式化合物を分離精製できる。

式（e）で表される化合物の代表的な例として、後述の式（3a）で表される化合物などが挙げられる。

[フッ素原子含有重合性橋かけ環式化合物（1）]

前記式（1）で表されるフッ素原子含有重合性橋かけ環式化合物において、 $R^a$ 、 $R^b$  及び  $R^c$  は、同一又は異なって、水素原子又は有機基を示す。有機基は前記と同様である。

好ましい  $R^a$ 、 $R^b$ 、 $R^c$  には、水素原子；メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル等の  $C_{1-10}$  脂肪族炭化水素基（特に、 $C_{1-4}$  アルキル基）；脂環式炭化水素基（特に、 $C_{3-15}$  シクロアルキル基又はシクロアルケニル基等）； $C_{6-14}$  アリール基；トリフルオロメチル基などのハロゲン化炭化水素基；フッ素原子、塩素原子などのハロゲン原子などが含まれる。また、 $R^a$ 、 $R^b$  が互いに結合して隣接する炭素原子と共に 3～15 員（特に 5～10 員）程度の非芳香族性炭素環を形成するのも好ましい。特に好ましい  $R^a$ 、 $R^b$ 、 $R^c$  は水素原子又はメチル基である。

なお、式（1）中に示される  $R^a$ 、 $R^b$ 、 $R^c$  を有するエテニル基は橋



かけ環を構成する何れの炭素原子に結合していてもよいが、橋頭位の炭素原子に結合している場合が多い。また、以下に記す原料や中間体における上記エテニル基又はその前駆体（式（４）におけるヒドロキシアルキル基や、式（６）におけるアシル基等）の結合位置も式（１）の場合と同様である。

前記式（１）で表されるフッ素原子含有重合性橋かけ環式化合物において、Zが単結合のとき、R<sup>\*</sup>はトリフルオロメチル基を示し、R<sup>′</sup>は—OR<sup>d</sup>基（R<sup>d</sup>は水素原子、又はヒドロキシ基の保護基）を示す。Zが酸素原子のとき、R<sup>\*</sup>及びR<sup>′</sup>はフッ素原子を示す。すなわち、式（１）で表される化合物には、式（1a）で表されるトリフルオロメチルアダマンタン誘導体と、式（1b）で表される2, 2—ジフルオロ—3—オキサトリシクロ〔4. 3. 1. 1<sup>4, 8</sup>〕ウンデカン誘導体が含まれる。

R<sup>d</sup>におけるヒドロキシ基の保護基は前記と同様である。

式（１）に示される環を構成する炭素原子（橋頭位の炭素原子及び／又は非橋頭位の炭素原子）は置換基を有していてもよい。このような置換基としては、特に限定されないが、例えば、メチル基、エチル基、イソプロピル基などのC<sub>1-4</sub>アルキル基、保護基で保護されていてもよいヒドロキシ基、保護基で保護されていてもよいヒドロキシアルキル基、保護基で保護されていてもよいカルボキシ基、保護基で保護されていてもよいアミノ基、ハロゲン原子、オキソ基、ニトロ基、ハロゲン化アルキル基（例えば、トリフルオロメチル基など）などが挙げられる。前記保護基としては、有機合成の分野で慣用の保護基を使用できる。なお、以下の記載において、本発明のフッ素原子含有重合性橋かけ環式化合物を製造する際に用いる原料や中間体が環を有する化合物である場合、該環を構成する炭素原子は置換基を有していてもよく、このような置換基として上記の置換基が挙げられる。

式(1)で表されるフッ素原子含有重合性橋かけ環式化合物の代表的な例として、2-トリフルオロメチル-2-ヒドロキシ-5-ビニルアダマンタン、2-トリフルオロメチル-2-メトキシ-5-ビニルアダマンタン、2-トリフルオロメチル-2-ヒドロキシ-5-(1-プロペニル)アダマンタン、2-トリフルオロメチル-2-ヒドロキシ-5-(1-メチルエテニル)アダマンタンなどの、2位にトリフルオロメチル基と保護基で保護されていてもよいヒドロキシル基を有し5位にエチレン性二重結合を有するアダマンタン誘導体；2, 2-ジフルオロ-6-ビニル-3-オキサトリシクロ[4. 3. 1. 1<sup>4,8</sup>]ウンデカン、2, 2-ジフルオロ-6-(1-プロペニル)-3-オキサトリシクロ[4. 3. 1. 1<sup>4,8</sup>]ウンデカン、2, 2-ジフルオロ-6-(1-メチルエテニル)-3-オキサトリシクロ[4. 3. 1. 1<sup>4,8</sup>]ウンデカンなどの、2位に2つのフッ素原子を有し6位にエチレン性二重結合を有する3-オキサトリシクロ[4. 3. 1. 1<sup>4,8</sup>]ウンデカン誘導体；2, 2-ビス(トリフルオロメチル)-6-ビニル-3-オキサトリシクロ[4. 3. 1. 1<sup>4,8</sup>]ウンデカン、2, 2-ビス(トリフルオロメチル)-6-(1-プロペニル)-3-オキサトリシクロ[4. 3. 1. 1<sup>4,8</sup>]ウンデカン、2, 2-ビス(トリフルオロメチル)-6-(1-メチルエテニル)-3-オキサトリシクロ[4. 3. 1. 1<sup>4,8</sup>]ウンデカンなどの、2位に2つのトリフルオロメチル基を有し6位にエチレン性二重結合を有する3-オキサトリシクロ[4. 3. 1. 1<sup>4,8</sup>]ウンデカン誘導体などが挙げられる。

式(1)で表される化合物は、重合可能なエチレン性二重結合を有すると共に、種々の機能を付与する橋かけ環骨格及びフッ素原子を含んでいるので、機能性高分子の単量体などとして極めて有用である。

[フッ素原子含有重合性橋かけ環式化合物(1)の製造]

式(1)で表される化合物には、式(1a)で表される化合物及び式(1b)で表される化合物が含まれる。

式(1a)で表されるエチレン性二重結合を有するフッ素原子含有アダマンタン誘導体のうち、 $R^d$ が水素原子である化合物は、例えば、式(2)で表されるエチレン性二重結合を有するアダマンタノン誘導体とフッ素試薬(例えば、トリフルオロメチル化剤)とを反応させることにより得ることができる。

式(2)における $R^a$ 、 $R^b$ 、 $R^c$ は前記と同様である。フッ素試薬としては、カルボニル炭素原子にフッ素原子含有基を導入できる試剤であれば特に限定されないが、特にトリメチル(トリフルオロメチル)シラン[ $TMS-CF_3$ ]などのトリフルオロメチル化剤が好ましい。

反応は、前記式(b1)で表される化合物の製造について記載したのと同様にして行うことができる。フッ素試薬としてトリフルオロメチル化剤を用いた場合には、式(1a)において $R^a$ がトリフルオロメチル基である化合物が得られる。

式(1a)で表されるエチレン性二重結合を有するフッ素原子含有アダマンタン誘導体のうち、 $R^d$ がヒドロキシル基の保護基である化合物は、上記のようにして得られた $R^d$ が水素原子である化合物を、保護基の種類に応じた保護基導入反応に付すことにより製造することができる。保護基導入反応としては、有機合成の分野で通常行われる反応を適用できる。

式(1b)で表されるエチレン性二重結合を有するフッ素原子含有3-オキサトリシクロ[4.3.1.1<sup>4,8</sup>]ウンデカン誘導体は、例えば、式(3a)で表されるエチレン性二重結合を有する3-オキサトリシクロ[4.3.1.1<sup>4,8</sup>]ウンデカン-2-チオン誘導体とフッ素試薬とを反応させることにより得ることができる。

式 (3a) における  $R^a$ 、 $R^b$ 、 $R^c$  は前記と同様である。フッ素試薬としては、チオカルボニル基をフッ素原子含有基を有するメチレン基に変換可能な試剤であれば特に限定されないが、中でも三フッ化ジエチルアミノ硫黄 (DAST) などのフッ素化剤 (フッ素原子導入試薬) が好ましい。

反応は、前記式 (c1) で表される化合物の製造について記載したのと同様にして行うことができる。フッ素試薬としてフッ素化剤を用いた場合には、通常、式 (1b) において  $R^x$  及び  $R^y$  がフッ素原子である化合物 (2, 2-ジフルオロ-3-オキサトリシクロ [4. 3. 1. 1<sup>4,8</sup>] ウンデカン誘導体) が得られる。

#### [式 (3a) で表される化合物の製造]

前記式 (3a) で表されるエチレン性二重結合を有する 3-オキサトリシクロ [4. 3. 1. 1<sup>4,8</sup>] ウンデカン-2-チオン誘導体は、例えば、前記式 (3b) で表される 3-オキサトリシクロ [4. 3. 1. 1<sup>4,8</sup>] ウンデカン-2-オン誘導体を硫黄化剤と反応させることにより得ることができる。

式 (3b) における  $R^a$ 、 $R^b$ 、 $R^c$  は前記と同様である。硫黄化剤としては、カルボニル基をチオカルボニル基に変換可能な試剤であれば特に限定されないが、特に 2, 4-ビス (4-メトキシフェニル) -1, 3, 2, 4-ジチアジホスフェタン 2, 4-ジスルフィド (Lawesson 試薬) などが好ましい。

反応は、例えばトルエンなどの適当な溶媒中、50℃～200℃程度の温度で行われる。硫黄化剤の使用量は、式 (3b) で表される 3-オキサトリシクロ [4. 3. 1. 1<sup>4,8</sup>] ウンデカン-2-オン誘導体 1 モルに対して、0.9～2 モル程度である。反応終了後、例えば、抽出、蒸留、晶析、再結晶、カラムクロマトグラフィー等の分離手段により目

的物を分離精製できる。

このようにして得られる式 (3a) で表される化合物の代表例として、例えば、6-ビニル-3-オキサトリシクロ [4. 3. 1. 1<sup>4,8</sup>] ウンデカン-2-チオン、6-(1-プロペニル)-3-オキサトリシクロ [4. 3. 1. 1<sup>4,8</sup>] ウンデカン-2-チオン、6-(1-メチルエテニル)-3-オキサトリシクロ [4. 3. 1. 1<sup>4,8</sup>] ウンデカン-2-チオンなどの、6位にエチレン性二重結合を有する3-オキサトリシクロ [4. 3. 1. 1<sup>4,8</sup>] ウンデカン-2-チオン誘導体などが挙げられる。

10 [式 (5) で表される化合物の製造]

前記式 (5) で表されるエチレン性二重結合を有する橋かけ環式化合物 (すなわち、式 (2) で表される化合物と式 (3b) で表される化合物) は、例えば、式 (4) で表されるヒドロキシアルキル基含有橋かけ環式化合物を脱水反応に付すことにより得ることができる。

15 式 (4) における R<sup>a</sup>、R<sup>b</sup>、R<sup>c</sup> は前記と同様である。Z は単結合又は酸素原子を示す。Z が単結合の場合、式中の橋かけ環はアダマンタン環を示し、Z が酸素原子の場合、式中の橋かけ環は3-オキサトリシクロ [4. 3. 1. 1<sup>4,8</sup>] ウンデカン環を示す。

20 脱水反応は、例えば、トルエンなどの適当な溶媒中、必要に応じて硫酸などの酸又は脱水剤の存在下、0~150℃程度の温度で行われる。脱水反応は、共沸により副生する水を留去しながら行ってもよい。反応終了後、例えば、抽出、蒸留、晶析、再結晶、カラムクロマトグラフィー等の分離手段により目的物を分離精製できる。

25 このようにして得られる式 (5) で表される化合物の代表例として、例えば、1-ビニルアダマンタン-4-オン、1-(1-プロペニル) アダマンタン-4-オン、1-(1-メチルエテニル) アダマンタン-

4-オンなどの、1位にエチレン性二重結合を有するアダマンタン-4-オン誘導体；6-ビニル-3-オキサトリシクロ[4.3.1.1<sup>4,8</sup>]ウンデカン-2-オン、6-(1-プロペニル)-3-オキサトリシクロ[4.3.1.1<sup>4,8</sup>]ウンデカン-2-オン、6-(1-メチルエテニル)-3-オキサトリシクロ[4.3.1.1<sup>4,8</sup>]ウンデカン-2-オンなどの、6位にエチレン性二重結合を有する3-オキサトリシクロ[4.3.1.1<sup>4,8</sup>]ウンデカン-2-オン誘導体などが挙げられる。

[式(4)で表される化合物の製造]

前記式(4)で表されるヒドロキシアルキル基含有橋かけ環式化合物は、例えば、式(6)で表されるアシル基含有橋かけ環式化合物を還元するか、又は式(6)で表されるアシル基含有橋かけ環式化合物を式(9)で表される有機金属化合物と反応させることにより得ることができる。式(6)で表されるアシル基含有橋かけ環式化合物を還元する場合には、式(4)のうちR<sup>a</sup>が水素原子である化合物が得られ、式(6)で表されるアシル基含有橋かけ環式化合物を式(9)で表される有機金属化合物と反応させる場合には、式(4)のうちR<sup>a</sup>がR<sup>a1</sup>(有機基)である化合物が得られる。式(6)におけるR<sup>a</sup>、R<sup>b</sup>、Zは前記と同様である。

式(6)で表されるアシル基含有橋かけ環式化合物の還元は、例えば、水素化アルミニウムリチウム、水素ホウ素ナトリウムなどの金属水素錯化合物による還元法、ボランによる還元法、Rh触媒などを用いた水素による接触還元法等により行うことができる。還元は、上記還元法の種類に応じて、ジエチルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル類；ヘキサンなどの脂肪族炭化水素；シクロヘキサンなどの脂環式炭化水素；トルエンなどの芳香族炭化水素；メタノール、エタノールなどの

アルコール；酢酸などのカルボン酸；塩化メチレンなどのハロゲン化炭化水素等から選択された溶媒中、 $-100^{\circ}\text{C}\sim 150^{\circ}\text{C}$ 程度の温度で行われる。反応終了後、必要に応じて水等によりクエンチした後、例えば、抽出、蒸留、晶析、再結晶、カラムクロマトグラフィー等の分離手段により目的物を分離精製できる。

前記式（9）で表される有機金属化合物において、 $R^{o1}$ は有機基を示し、Mは配位子を有していてもよい金属原子、又は前記式（10）で表される基を示す。 $R^{o1}$ における有機基としては、前記 $R^o$ における有機基と同様である。

Mにおける金属原子としては、例えば、リチウムなどのアルカリ金属原子、セリウム、チタン、銅などの遷移金属原子などが挙げられる。これらの金属原子は配位子を有していてもよい。なお、本明細書では、前記配位子を、アート錯体におけるカチオンに対応する原子又は原子団をも含む意味に用いる。前記配位子としては、塩素原子などのハロゲン原子、イソプロポキシ基などのアルコキシ基、ジエチルアミノ基などのジアルキルアミノ基、シアノ基、アルキル基、リチウム原子などのアルカリ金属原子（アート錯体におけるカチオンとして）などが挙げられる。式（10）における $X^1$ で示されるハロゲン原子としては、塩素、臭素、ヨウ素原子などが挙げられる。式（9）で表される有機金属化合物の代表的な例として、ジメチルジイソプロポキシチタンなどの有機チタン化合物（有機チタンのアート錯体など）、有機マグネシウム化合物（Grignard試薬等）、有機リチウム化合物などが挙げられる。

式（9）で表される有機金属化合物の使用量は、式（6）で表されるアシル基含有橋かけ環式化合物1モルに対して、例えば0.9～1.5モル程度である。反応は、通常、有機溶媒中で行われる。有機溶媒としては、例えば、前記エーテル類、脂肪族炭化水素などが挙げられる。反

応温度は、反応成分の種類などにより、例えば、 $-100^{\circ}\text{C} \sim 150^{\circ}\text{C}$  程度の範囲内で適宜選択できる。反応終了後、通常、酸（例えば、塩酸など）又は塩（例えば、塩化アンモニウムなど）を含む水溶液を添加してクエンチし、必要に応じて液性を調節し、濾過、濃縮、抽出、蒸留、  
5 晶析、再結晶、カラムクロマトグラフィーなどの分離手段により目的物を分離精製できる。

このようにして得られる式（４）で表される化合物の代表例として、例えば、１－（１－ヒドロキシエチル）アダマンタン－４－オン、１－（１－ヒドロキシプロピル）アダマンタン－４－オン、１－（１－ヒドロキシ－１－メチルエチル）アダマンタン－４－オンなどの、１位に１－ヒドロキシアルキル基を有するアダマンタン－４－オン誘導体；６－（１－ヒドロキシエチル）３－オキサトリシクロ〔４．３．１．１<sup>４, 8</sup>〕ウンデカン－２－オン、６－（１－ヒドロキシプロピル）３－オキサトリシクロ〔４．３．１．１<sup>４, 8</sup>〕ウンデカン－２－オン、６－（１－ヒドロキシ－１－メチルエチル）３－オキサトリシクロ〔４．３．１．１<sup>４, 8</sup>〕ウンデカン－２－オンなどの、６位に１－ヒドロキシアルキル基を有する３－オキサトリシクロ〔４．３．１．１<sup>４, 8</sup>〕ウンデカン－２－オン誘導体などが挙げられる。

[式（６）で表される化合物の製造]

前記式（６）で表されるアシル基含有橋かけ環式化合物は、例えば、式（７）で表される橋かけ環式化合物と、（Ａ）式（８）で表される１，２－ジカルボニル化合物又はそのヒドロキシ還元体、（Ｂ）酸素、及び（Ｃ）（c1）金属化合物及び（c2）Ｎ－ヒドロキシ又はＮ－オキソ環状イミド化合物から選択された少なくとも１種の化合物とで構成されるアシル化剤とを反応させることにより得ることができる。

式（７）中のＺ、式（８）中の $R^a$ 、 $R^b$ は前記と同様である。式（８



）中のRは水素原子又は有機基を示す。Rにおける有機基はR<sup>a</sup>、R<sup>b</sup>、R<sup>c</sup>における有機基と同様である。Z<sup>1</sup>及びZ<sup>2</sup>は、同一又は異なって、酸素原子又はヒドロキシル基を示し、炭素原子とZ<sup>1</sup>、Z<sup>2</sup>との結合は単結合又は二重結合である。

- 5 式（7）で表される橋かけ環式化合物は、公知の方法又はそれに準じた方法により得ることができる。

前記（A）のうち、1，2－ジカルボニル化合物の代表的な例として、例えば、ピアセチル（2，3－ブタンジオン）、2，3－ペンタンジオン、3，4－ヘキサジオン、アセチルベンゾイルなどの $\alpha$ －ジケトン類が挙げられる。また、1，2－ジカルボニル化合物のヒドロキシ還元体の代表的な例として、例えば、アセトインなどの $\alpha$ －ケトアルコール類；2，3－ブタンジオール、2，3－ペンタンジオールなどのビシナルジオール類などが挙げられる。

15 酸素（B）は、分子状酸素、活性酸素の何れであってもよい。分子状酸素は、特に制限されず、純粋な酸素を用いてもよく、窒素、ヘリウム、アルゴン、二酸化炭素などの不活性ガスで希釈した酸素や空気を使用してもよい。酸素（B）として分子状酸素を用いる場合が多い。

金属化合物（C1）を構成する金属元素としては、特に限定されず、周期表1～15族の金属元素の何れであってもよい。なお、本明細書では、  
20 ホウ素Bも金属元素に含まれるものとする。例えば、前記金属元素として、周期表1族元素（Li、Na、Kなど）、2族元素（Mg、Ca、Sr、Baなど）、3族元素（Sc、ランタノイド元素、アクチノイド元素など）、4族元素（Ti、Zr、Hfなど）、5族元素（Vなど）、6族元素（Cr、Mo、Wなど）、7族元素（Mnなど）、8族元素（Fe、Ruなど）、9族元素（Co、Rhなど）、10族元素（Ni、Pd、Ptなど）、11族元素（Cuなど）、12族元素（Znな  
25

ど)、13族元素(B、Al、Inなど)、14族元素(Sn、Pbなど)、15族元素(Sb、Biなど)などが挙げられる。好ましい金属元素には、遷移金属元素(周期表3~12族元素)が含まれる。なかでも、周期表5~11族元素、特に、5族及び9族元素が好ましく、とりわけ、Co、Vなどが好ましい。金属元素の原子価は特に制限されず、例えば0~6価程度である。

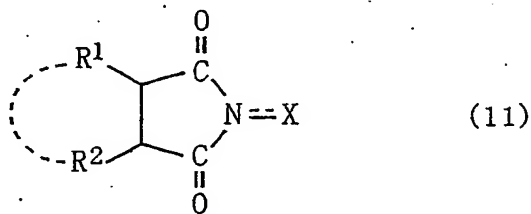
金属化合物(C1)としては、前記金属元素の単体、水酸化物、酸化物(複合酸化物を含む)、ハロゲン化物(フッ化物、塩化物、臭化物、ヨウ化物)、オキソ酸塩(例えば、硝酸塩、硫酸塩、リン酸塩、ホウ酸塩、炭酸塩など)、オキソ酸、イソポリ酸、ヘテロポリ酸などの無機化合物; 有機酸塩(例えば、酢酸塩、プロピオン酸塩、青酸塩、ナフテン酸塩、ステアリン酸塩など)、錯体などの有機化合物が挙げられる。前記錯体を構成する配位子としては、OH(ヒドロキシ)、アルコキシ(メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシなど)、アシル(アセチル、プロピオニルなど)、アルコキシカルボニル(メトキシカルボニル、エトキシカルボニルなど)、アセチルアセトナト、シクロペンタジエニル基、ハロゲン原子(塩素、臭素など)、CO、CN、酸素原子、H<sub>2</sub>O(アコ)、ホスフィン(トリフェニルホスフィンなどのトリアリールホスフィンなど)のリン化合物、NH<sub>3</sub>(アンミン)、NO、NO<sub>2</sub>(ニトロ)、NO<sub>3</sub>(ニトラト)、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、ピリジン、フェナントロリンなどの窒素含有化合物などが挙げられる。

金属化合物(C1)の具体例としては、例えば、コバルト化合物を例にとると、水酸化コバルト、酸化コバルト、塩化コバルト、臭化コバルト、硝酸コバルト、硫酸コバルト、リン酸コバルトなどの無機化合物; 酢酸コバルト、ナフテン酸コバルト、ステアリン酸コバルトなどの有機酸

塩；コバルトアセチルアセトナトなどの錯体等の2価又は3価のコバルト化合物などが挙げられる。また、バナジウム化合物の例としては、水酸化バナジウム、酸化バナジウム、塩化バナジウム、塩化バナジル、硫酸バナジウム、硫酸バナジル、バナジン酸ナトリウムなどの無機化合物；バナジウムアセチルアセトナト、バナジルアセチルアセトナトなどの錯体等の2～5価のバナジウム化合物などが挙げられる。他の金属元素の化合物としては、前記コバルト又はバナジウム化合物に対応する化合物などが例示される。金属化合物(C1)は、単独で又は2種以上組み合わせて使用できる。

金属化合物(C1)と1, 2-ジカルボニル化合物又はそのヒドロキシ還元体(A)との比率は、例えば、前者(C1)／後者(A) (モル比) = 0～0.5、好ましくは0.001～0.2程度である。

前記N-ヒドロキシ又はN-オキソ環状イミド化合物(c2)には、下記式(11)



(式中、 $R^1$ 及び $R^2$ は、同一又は異なって、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、シクロアルキル基、ヒドロキシル基、アルコキシ基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、アシル基を示し、 $R^1$ 及び $R^2$ は互いに結合して二重結合、又は芳香族性若しくは非芳香族性の環を形成してもよい。Xは酸素原子又はヒドロキシル基を示す。前記 $R^1$ 、 $R^2$ 、又は $R^1$ 及び $R^2$ が互いに結合して形成された二重結合又は芳香族性若しくは非芳香族性の環には、式(11)中に示されるN-置換環状イミド基がさらに1又は2個形成されていてもよい)

で表されるイミド化合物が含まれる。

前記式 (11) で表されるイミド化合物において、置換基  $R^1$  及び  $R^2$  のうちハロゲン原子には、ヨウ素、臭素、塩素およびフッ素が含まれる。アルキル基には、例えば、メチル、エチル、プロピル、ヘキシル、デシ  
5 ル基などの炭素数 1 ～ 10 程度の直鎖状又は分岐鎖状アルキル基が含まれる。アリアル基には、フェニル、ナフチル基などが含まれ、シクロアルキル基には、シクロペンチル、シクロヘキシル基などが含まれる。アルコキシ基には、例えば、メトキシ、エトキシ、イソプロポキシなどの炭素数 1 ～ 10 程度のアルコキシ基が含まれる。アルコキシカルボニル  
10 基には、例えば、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、イソプロポキシカルボニルなどのアルコキシ部分の炭素数が 1 ～ 10 程度のアルコキシカルボニル基が含まれる。アシル基としては、例えば、ホルミル、アセチル、プロピオニル、ブチリル基などの炭素数 1 ～ 6 程度のアシル基が例示できる。

15 前記置換基  $R^1$  及び  $R^2$  は、同一又は異なってもよい。また、前記式 (11) において、 $R^1$  及び  $R^2$  は互いに結合して、二重結合、または芳香族性又は非芳香族性の環を形成してもよい。好ましい芳香族性又は非芳香族性環は 5 ～ 12 員環、特に 6 ～ 10 員環程度であり、複素環又は縮合複素環であつてもよいが、炭化水素環である場合が多い。このよう  
20 な環には、例えば、非芳香族性脂環式環（シクロヘキサン環などの置換基を有していてもよいシクロアルカン環、シクロヘキセン環などの置換基を有していてもよいシクロアルケン環など）、非芳香族性橋かけ環（5-ノルボルネン環などの置換基を有していてもよい橋かけ式炭化水素環など）、ベンゼン環、ナフタレン環などの置換基を有していてもよい芳香族環（縮合環を含む）が含まれる。前記環は、芳香族環で構成され  
25 る場合が多い。前記環は、アルキル基、ハロアルキル基、ヒドロキシル

基、アルコキシ基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、アシル基、ニトロ基、シアノ基、アミノ基、ハロゲン原子などの置換基を有していてもよい。

5 前記式 (11) において、Xは酸素原子又はヒドロキシル基を示し、窒素原子NとXとの結合は単結合又は二重結合である。

前記  $R^1$ 、 $R^2$ 、又は  $R^1$  及び  $R^2$  が互いに結合して形成された二重結合又は芳香族性若しくは非芳香族性の環には、上記式 (11) 中に示されるN-置換環状イミド基がさらに1又は2個形成されていてもよい。

10 好ましいイミド化合物の代表的な例として、例えば、N-ヒドロキシコハク酸イミド、N-ヒドロキシマレイン酸イミド、N-ヒドロキシヘキサヒドロフタル酸イミド、N, N'-ジヒドロキシシクロヘキサンテトラカルボン酸イミド、N-ヒドロキシフタル酸イミド、N-ヒドロキシテトラブロモフタル酸イミド、N-ヒドロキシテトラクロロフタル酸イミド、N-ヒドロキシヘット酸イミド、N-ヒドロキシハイミック酸  
15 イミド、N-ヒドロキシトリメリット酸イミド、N, N'-ジヒドロキシピロメリット酸イミド、N, N'-ジヒドロキシナフタレンテトラカルボン酸イミドなどが挙げられる。

前記イミド化合物は、慣用のイミド化反応、例えば、対応する酸無水物とヒドロキシルアミン  $NH_2OH$  とを反応させ、酸無水物基の開環及び閉環を経てイミド化する方法により調製できる。特に好ましいイミド  
20 化合物は、脂環式多価カルボン酸無水物又は芳香族多価カルボン酸無水物、なかでも芳香族多価カルボン酸無水物から誘導されるN-ヒドロキシイミド化合物、例えば、N-ヒドロキシフタル酸イミドなどが含まれる。N-ヒドロキシ又はN-オキソ環状イミド化合物 (c2) は単独で又は2種以上組み合わせて使用できる。  
25

N-ヒドロキシ又はN-オキソ環状イミド化合物 (c2) と、1, 2-

ジカルボニル化合物又はそのヒドロキシ還元体 (A) との比率は、例えば、前者 (C2) / 後者 (A) (モル比) = 0 ~ 1、好ましくは 0.0001 ~ 0.5 程度である。

前記アシル化剤は、前記金属化合物 (C1) 及び前記 N-ヒドロキシ又は N-オキシ環状イミド化合物 (C2) から選択された少なくとも 1 種の化合物を含んでいればよい。すなわち、前記アシル化剤の態様には、(i) 1, 2-ジカルボニル化合物又はそのヒドロキシ還元体 (A) と、酸素 (B) と、金属化合物 (C1) とで構成されたアシル化剤、(ii) 1, 2-ジカルボニル化合物又はそのヒドロキシ還元体 (A) と、酸素 (B) と、N-ヒドロキシ又は N-オキシ環状イミド化合物 (C2) とで構成されたアシル化剤、及び (iii) 1, 2-ジカルボニル化合物又はそのヒドロキシ還元体 (A) と、酸素 (B) と、金属化合物 (C1) と、N-ヒドロキシ又は N-オキシ環状イミド化合物 (C2) とで構成されたアシル化剤が含まれる。

金属化合物 (C1) を含むアシル化剤を用いると高い転化率が得られ、また、N-ヒドロキシ又は N-オキシ環状イミド化合物 (C2) を含むアシル化剤を用いると高い選択率でアシル基含有化合物が生成する場合が多い。また、N-ヒドロキシ又は N-オキシ環状イミド化合物 (C2) を含むアシル化剤では、前記化合物 (A) として、1, 2-ジカルボニル化合物のヒドロキシ還元体を用いた場合に、前記ヒドロキシ還元体が系内で速やかに 1, 2-ジカルボニル化合物に変換されて、円滑にアシル化反応が進行するという特徴を有する。

前記アシル化剤は、前記成分 (A)、(B)、(C) 以外の他の成分、例えば、ラジカル発生剤、ラジカル反応促進剤などを含んでいてもよい。このような成分として、例えば、ハロゲン (例えば、塩素、臭素など)、過酸 (例えば、過酢酸、m-クロロ過安息香酸など)、過酸化物

(例えば、過酸化水素、ヒドロペルオキシドなど)などが挙げられる。

式(6)で表されるアシル基含有橋かけ環式化合物を製造する際、1, 2-ジカルボニル化合物又はそのヒドロキシ還元体(A)の使用量は、式(7)で表される化合物1モルに対して、例えば、1モル以上(1  
5 ~50モル程度)、好ましくは1.5~20モル、さらに好ましくは3~10モル程度である。1, 2-ジカルボニル化合物又はそのヒドロキシ還元体(A)を反応溶媒として用いることもできる。

酸素(B)の使用量は、通常、式(7)で表される化合物1モルに対して、0.5モル以上(例えば、1モル以上)、好ましくは1~100  
10 モル、さらに好ましくは2~50モル程度である。式(7)で表される化合物に対して過剰モルの分子状酸素を使用する場合が多い。

金属化合物(C1)の使用量は、式(7)で表される化合物1モルに対して、例えば、0.00001~1モル、好ましくは0.0001~0.7モル程度である。N-ヒドロキシ又はN-オキシ環状イミド化合物  
15 (C2)の使用量は、式(7)で表される化合物1モルに対して、例えば、0.000001~1モル、好ましくは0.00001~0.7モル程度である。

反応は、通常、有機溶媒中で行われる。有機溶媒としては、例えば、酢酸、プロピオン酸などの有機酸；アセトニトリル、プロピオニトリル  
20 、ベンゾニトリルなどのニトリル類；ホルムアミド、アセトアミド、ジメチルホルムアミド(DMF)、ジメチルアセトアミドなどのアミド類；  
t-ブタノール、t-アミルアルコールなどのアルコール類；ヘキサン、オクタンなどの脂肪族炭化水素；ベンゼン、トルエンなどの芳香族炭化水素；クロロホルム、ジクロロメタン、ジクロロエタン、四塩化炭素、クロロベンゼン、トリフルオロメチルベンゼンなどのハロゲン化炭  
25 化水素；ニトロベンゼン、ニトロメタン、ニトロエタンなどのニトロ化

合物；酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル類；ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテルなどのエーテル類；及びこれらの混合溶媒などが挙げられる。溶媒としては、酢酸などの有機酸、ベンゾニトリルなどのニトリル類、トリフルオロメチルベンゼンなどのハロゲン化炭化水素等を用いる場合が多い。

反応温度は、反応成分の種類などに応じて適当に選択でき、例えば、 $0 \sim 300^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $30 \sim 250^{\circ}\text{C}$ 、さらに好ましくは $40 \sim 200^{\circ}\text{C}$ 程度であり、通常、 $40 \sim 150^{\circ}\text{C}$ 程度で反応する場合が多い。

反応は、常圧または加圧下で行うことができる。

反応は、酸素の存在下又は酸素の流通下、回分式、半回分式、連続式などの慣用の方法により行うことができる。反応終了後、反応生成物は、例えば、濾過、濃縮、蒸留、抽出、晶析、再結晶、カラムクロマトグラフィーなどの分離手段や、これらを組み合わせた分離手段により分離精製できる。

前記アシル化剤を用いたアシル化法により、式(7)で表される橋かけ環式化合物の主として橋頭位に、前記1,2-ジカルボニル化合物に対応するアシル基が導入される。

このようにして得られる式(6)で表される化合物の代表例として、例えば、1-アセチルアダマンタン-4-オン、1-プロピオニルアダマンタン-4-オンなどの、1位にアシル基を有するアダマンタン-4-オン誘導体；6-アセチル-3-オキサトリシクロ[4.3.1.1<sup>4,8</sup>]ウンデカン-2-オン、6-プロピオニル-3-オキサトリシクロ[4.3.1.1<sup>4,8</sup>]ウンデカン-2-オンなどの、6位にアシル基を有する3-オキサトリシクロ[4.3.1.1<sup>4,8</sup>]ウンデカン-2-オン誘導体などが挙げられる。

[式(a1)で表される化合物とその製造]



式 (a1) で表される化合物は、式 (a) で表される化合物のうち、 $R^*$  がフッ素原子含有基であり、 $R^*$  が水素原子、又はヒドロキシル基の保護基である化合物に相当する。式 (a1) における  $R^*$  は式 (a) における  $R^*$  に該当する。

5 式 (a1) 中、 $R^*$  におけるフッ素原子含有基としては、例えば、フッ素原子、トリフルオロメチル基などが挙げられる。 $R^*$  におけるヒドロキシル基の保護基としては、前記  $R^d$  と同様である。

式 (a1) で表されるエチレン性二重結合を有するフッ素原子含有単量体は、式 (f) で表されるエチレン性二重結合を有するアシル基含有環式化合物とフッ素試薬とを反応させるか、又は式 (f) で表されるエチレン性二重結合を有するアシル基含有環式化合物とフッ素試薬とを反応させた後、保護基導入反応に付すことにより製造できる。

式 (f) 中の記号は前記と同様である。フッ素試薬としては、カルボニル炭素原子にフッ素原子含有基を導入できる試剤であれば特に限定されないが、特にトリメチル (トリフルオロメチル) シラン [ $\text{TMS}-\text{CF}_3$ ] などのトリフルオロメチル化剤やフッ素化剤などが好ましい。

反応はフッ素試薬の種類に応じ、通常用いられる条件を採用できる。例えば、トリフルオロメチル化剤を用いる場合、反応は、テトラヒドロフランなどの適当な溶媒中、好ましくは第4級アンモニウム塩などの触媒の存在下で行われる。前記第4級アンモニウム塩としては、例えば、テトラブチルアンモニウムフルオライド等が挙げられる。反応温度は、 $-10 \sim 50^\circ\text{C}$  程度である。トリフルオロメチル化剤の使用量は、式 (f) で表される化合物 1 モルに対して、例えば、 $0.9 \sim 1.5$  モル程度である。反応終了後、例えば、希塩酸などを加えてクエンチした後、抽出、蒸留、晶析、再結晶、カラムクロマトグラフィー等の分離手段により目的物を分離精製できる。トリフルオロメチル化剤を用いる場合に

は、通常、式 (a1) において  $R^2$  がトリフルオロメチル基である化合物が得られる。

前記式 (a1) で表される化合物のうち、 $R^1$  がヒドロキシル基の保護基である化合物は、上記のようにして得られた  $R^1$  が水素原子である化合物を、保護基の種類に応じた保護基導入反応に付することにより製造することができる。保護基導入反応としては、有機合成の分野で通常行われる反応を適用できる。

[式 (12) で表される化合物及びその製造]

式 (12) で表される化合物は、前記式 (a1) で表されるエチレン性二重結合を有するフッ素原子含有単量体（重合性環式化合物）の代表的な例である。式 (12) 中の記号は式 (a1) 中の記号と同意義である。

式 (12) で表されるエチレン性二重結合を有するフッ素原子含有重合性アダマンタン誘導体は、式 (13) で表されるエチレン性二重結合を有するアシルアダマンタン誘導体とフッ素試薬とを反応させるか、又は式 (13) で表されるエチレン性二重結合を有するアシルアダマンタン誘導体とフッ素試薬とを反応させた後、保護基導入反応に付することにより得ることができる。

フッ素試薬としては、カルボニル炭素原子にフッ素原子含有基を導入できる試剤であれば特に限定されないが、特にトリメチル（トリフルオロメチル）シラン [ $\text{TMS}-\text{CF}_3$ ] などのトリフルオロメチル化剤などが好ましい。

反応は、式 (2) で表される化合物から式 (1a) で表される化合物を製造する場合と同様にして行うことができる。ヒドロキシル基への保護基導入反応についても同様である。

前記式 (13) で表されるエチレン性二重結合を有するアシルアダマンタン誘導体は、例えば、式 (14) で表されるエチレン性二重結合を有す

るアダマンタン誘導体と、(A1) 式 (15) で表される 1, 2-ジカルボ  
ニル化合物又はそのヒドロキシ還元体、(B) 酸素、及び (C) (c1)  
金属化合物及び (c2) N-ヒドロキシ又はN-オキシ環状イミド化合物  
から選択された少なくとも 1 種の化合物とで構成されるアシル化剤とを  
5 反応させることにより得ることができる。

式 (14) で表されるエチレン性二重結合を有するアダマンタン誘導体  
の代表的な例として、1-ビニルアダマンタン、1-(1-プロペニル)  
アダマンタン、1-(1-メチルエテニル) アダマンタンなどが挙げ  
られる。

10 式 (15) 中、 $R^*$ 、Rにおける有機基としては前記と同様のものが挙  
げられる。 $R^*$ としては、特に、水素原子、メチル基、エチル基、トリ  
フルオロメチル基などが好ましい。 $Z^1$ 及び $Z^2$ は、同一又は異なって、  
酸素原子又はヒドロキシル基を示す。

前記 (A1) のうち、1, 2-ジカルボニル化合物の代表的な例として  
15 、例えば、ビアセチル (2, 3-ブタンジオン)、パーフルオロビアセ  
チル、2, 3-ペンタンジオン、3, 4-ヘキサンジオン、アセチルベ  
ンゾイルなどの $\alpha$ -ジケトン類が挙げられる。また、1, 2-ジカルボ  
ニル化合物のヒドロキシ還元体の代表的な例として、例えば、アセトイ  
ンなどの $\alpha$ -ケトアルコール類；2, 3-ブタンジオール、2, 3-ペ  
20 ンタンジオールなどのビシナルジオール類などが挙げられる。

前記 (B) 酸素、(c1) 金属化合物、(c2) N-ヒドロキシ又はN-  
オキシ環状イミド化合物については、前記式 (6) で表される化合物の  
製造に用いられるアシル化剤と同様である。また、アシル化反応も、前  
記式 (6) で表される化合物を製造する場合と同様にして行うことがで  
25 きる。

なお、式 (13) で表される化合物のうち、 $R^*$ が水素原子である化合

物（アルデヒド）は、対応するカルボン酸を慣用の方法で還元することにより得ることもできる。

式（12）で表されるエチレン性二重結合を有するフッ素原子含有重合性アダマンタン誘導体の代表的な例として、例えば、1-（1-トリフルオロメチル-1-ヒドロキシエチル）-3-ビニルアダマンタン、1-（1-トリフルオロメチル-1-ヒドロキシメチル）-3-ビニルアダマンタン、1-[1, 1-ビス（トリフルオロメチル）-1-ヒドロキシメチル]-3-ビニルアダマンタンなどが挙げられる。

〔式（16）で表される化合物〕

式（16）で表される化合物は、前記式（b）、式（b1）、式（c）、式（c1）において、R<sup>a</sup>又はR<sup>b</sup>が、A<sup>2</sup>環を構成する炭素原子又はA<sup>3</sup>環を構成する炭素原子と結合して縮合環を形成した化合物の代表的な例である。

式（16）中のZ、R<sup>a</sup>及びR<sup>b</sup>は前記と同様である。式（16）で表される化合物は、ノルボルネン誘導体又は2-オキサビシクロ[3.2.1<sup>1,5</sup>]-6-オクテン誘導体を原料として、上記した式（1）で表される化合物の製造法に準じた方法により得ることができる。

式（16）で表される化合物の代表的な例として、例えば、5-トリフルオロメチル-5-ヒドロキシビシクロ[2.2.1]-2-ヘプテン、3, 3-ジフルオロ-2-オキサビシクロ[3.2.1<sup>1,5</sup>]-6-オクテンなどが挙げられる。

〔式（17）で表される化合物〕

式（17）で表される化合物は、前記式（a）、式（a1）において、R<sup>a</sup>又はR<sup>b</sup>がA<sup>1</sup>環を構成する炭素原子と結合して縮合環を形成した化合物の代表的な例である。

式（17）中のR<sup>a</sup>、R<sup>b</sup>及びR<sup>c</sup>は前記と同様である。式（17）で表さ

れる化合物は、ノルボルネン誘導体を原料として、上記の式(12)で表される化合物の製造法に準じた方法により得ることができる。

式(17)で表される化合物の代表的な例として、例えば、5-(1-トリフルオロメチル-1-ヒドロキシメチル)ビスクロ[2.2.1]-2-ヘプテン、5-(1-トリフルオロメチル-1-ヒドロキシエチル)ビスクロ[2.2.1]-2-ヘプテン、5-(1-トリフルオロメチル-1-トリメチルシリルオキシエチル)ビスクロ[2.2.1]-2-ヘプテン、5-[1-トリフルオロメチル-1-(1-エトキシエチルオキシ)エチル]ビスクロ[2.2.1]-2-ヘプテン、5-[1,1-ビス(トリフルオロメチル)-1-ヒドロキシメチル]ビスクロ[2.2.1]-2-ヘプテン、5-(1-トリフルオロメチル-1-ヒドロキシ-1-(ノルボルナン-2-イル)メチル)ビスクロ[2.2.1]-2-ヘプテンなどが挙げられる。

[式(g1)で表される化合物とその製造]

15 式(g1)で表される化合物は、式(g)で表される化合物のうち、R<sup>\*</sup>がフッ素原子含有基であり、R<sup>\*</sup>が水素原子、又はヒドロキシル基の保護基である化合物に相当する。式(g1)におけるR<sup>\*</sup>は式(g)におけるR<sup>\*</sup>に該当する。

20 式(g1)中、R<sup>\*</sup>におけるフッ素原子含有基としては、例えば、フッ素原子、トリフルオロメチル基などが挙げられる。R<sup>\*</sup>におけるヒドロキシル基の保護基としては、前記R<sup>\*</sup>と同様である。

25 式(g1)で表されるエチレン性二重結合を有するフッ素原子含有単量体は、式(k)で表されるエチレン性二重結合を有するアシル基含有環式化合物とフッ素試薬とを反応させるか、又は式(k)で表されるエチレン性二重結合を有するアシル基含有環式化合物とフッ素試薬とを反応させた後、保護基導入反応に付すことにより製造できる。

式 (k) 中の記号は前記と同様である。フッ素試薬としては、カルボニル炭素原子にフッ素原子含有基を導入できる試剤であれば特に限定されないが、特にトリメチル (トリフルオロメチル) シラン [TMS-CF<sub>3</sub>] などのトリフルオロメチル化剤やフッ素化剤などが好ましい。

5 反応はフッ素試薬の種類に応じ、通常用いられる条件を採用できる。例えば、トリフルオロメチル化剤を用いる場合、反応は、テトラヒドロフランなどの適当な溶媒中、好ましくは第4級アンモニウム塩などの触媒の存在下で行われる。前記第4級アンモニウム塩としては、例えば、テトラブチルアンモニウムフルオライド等が挙げられる。反応温度は、  
10 -10 ~ 50 °C 程度である。トリフルオロメチル化剤の使用量は、式 (k) で表される化合物1モルに対して、例えば、0.9 ~ 1.5モル程度である。反応終了後、例えば、希塩酸などを加えてクエンチした後、抽出、蒸留、晶析、再結晶、カラムクロマトグラフィー等の分離手段により目的物を分離精製できる。トリフルオロメチル化剤を用いる場合には、通常、式 (g1) においてR<sup>2</sup>がトリフルオロメチル基である化合物  
15 が得られる。

前記式 (g1) で表される化合物のうち、R<sup>1</sup>がヒドロキシル基の保護基である化合物は、上記のようにして得られたR<sup>1</sup>が水素原子である化合物を、保護基の種類に応じた保護基導入反応に付すことにより製造  
20 することができる。保護基導入反応としては、有機合成の分野で通常行われる反応を適用できる。

#### [式 (g2) で表される化合物とその製造]

式 (g2) で表される化合物は、式 (g) で表される化合物のうち、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>がフッ素原子含有基であり、R<sup>3</sup>が水素原子、又はヒドロキシル基の保護基であり、W<sup>2</sup>が酸素原子又は硫黄原子である化合物に相当する。  
25

式 (g2) 中、 $R^{w5}$  におけるフッ素原子含有基としては、例えば、フッ素原子、トリフルオロメチル基などが挙げられる。 $R^f$  におけるヒドロキシル基の保護基としては、前記  $R^d$  と同様である。

式 (g2) で表されるエチレン性二重結合を有するフッ素原子含有単量体は、式 (1) で表されるエチレン性二重結合を有するヒドロキシル基又はメルカプト基含有環式化合物と、式 (m) で表されるフッ素原子含有カルボニル化合物とを反応させるか、又は式 (1) で表されるエチレン性二重結合を有するヒドロキシル基又はメルカプト基含有環式化合物と式 (m) で表されるフッ素原子含有カルボニル化合物とを反応させた後、保護基導入反応に付すことにより製造できる。

式 (1) において、 $W^{2a}$  は酸素原子又は硫黄原子を示す。式 (1) 中の他の記号は前記と同様である。式 (m) の  $R^{w5}$  におけるフッ素原子含有基は  $R^x$  におけるフッ素原子含有基と同様である。式 (m) で表されるフッ素原子含有カルボニル化合物の代表的な例はヘキサフルオロアセトンである。

式 (1) で表されるエチレン性二重結合を有するヒドロキシル基又はメルカプト基含有環式化合物と式 (m) で表されるフッ素原子含有カルボニル化合物との反応は、反応原料の種類などに応じた適宜な条件で行われる。例えば、反応温度は  $-10^{\circ}\text{C} \sim 50^{\circ}\text{C}$  程度であり、式 (m) で表されるフッ素原子含有カルボニル化合物の使用量は、式 (1) で表される化合物 1 モルに対して  $0.9 \sim 1.5$  モル程度である。反応により、対応する式 (g2) で表される電子吸引性基含有単量体が得られる。

前記式 (g2) で表される化合物のうち、 $R^f$  がヒドロキシル基の保護基である化合物は、上記のようにして得られた  $R^f$  が水素原子である化合物を、保護基の種類に応じた保護基導入反応に付すことにより製造することができる。保護基導入反応としては、有機合成の分野で通常行わ

れる反応を適用できる。

[式 (18) で表される化合物等]

式 (18) で表される化合物は、前記式 (g1) において、 $R^a$  又は  $R^b$  が  $A^4$  環を構成する炭素原子と結合して縮合環を形成した化合物の代表的な例である。式 (18) 中の記号は前記と同様である。式 (18) で表される化合物は、上記の式 (g1) で表される化合物の製造法又は (g2) で表される化合物の製造法に準じて得ることができる。

式 (18) で表される化合物の代表的な例として、例えば、5- [1, 1-ビス (トリフルオロメチル) -1-ヒドロキシメチル] オキシビシクロ [2. 2. 1] -2-ヘプテン、5- [1, 1-ビス (トリフルオロメチル) -1-ヒドロキシメチル] オキシメチルビシクロ [2. 2. 1] -2-ヘプテン、5-ヒドロキシ-6- [1, 1-ビス (トリフルオロメチル) -1-ヒドロキシメチル] オキシビシクロ [2. 2. 1] -2-ヘプテンなどが挙げられる。

本発明では、式 (18) において、ビシクロ [2. 2. 1] -2-ヘプテン環 (ビシクロ [2. 2. 1] -2-ヘプテン-5-イル基) を 1-ビニルアダマンタン環 (1-ビニルアダマンタン-3-イル基) に変えた化合物も好ましい。この化合物は、式 (g1) において、 $W^1$  が単結合であり、 $A^4$  環がアダマンタン環である化合物に相当し、式 (g1) で表される化合物の製造法又は (g2) で表される化合物の製造法に準じて得ることができる。この化合物の代表的な例として、例えば、1- [1, 1-ビス (トリフルオロメチル) -1-ヒドロキシメチル] オキシ-3-ビニルアダマンタン、1- [1, 1-ビス (トリフルオロメチル) -1-ヒドロキシメチル] オキシメチル-3-ビニルアダマンタンなどが挙げられる。

[式 (h1) で表される化合物とその製造]



式 (h1) で表される化合物は、式 (h) で表される化合物のうち、2つの  $R^{*2}$  がフッ素原子含有基である化合物に相当する。式 (h1) 中、 $R^*$ 、 $R^{*1}$  におけるフッ素原子含有基としては、例えば、フッ素原子、トリフルオロメチル基などが挙げられる。

- 5 式 (h1) で表されるエチレン性二重結合を有するフッ素原子含有単量体は、式 (n) で表されるエチレン性二重結合を有するチオカルボニル基含有環式化合物とフッ素試薬とを反応させることにより製造できる。式 (n) 中の各記号は前記と同様である。フッ素試薬としては前記例示のものを使用できる。反応はフッ素試薬の種類に応じ、通常用いられる
- 10 条件を採用できる。例えば、フッ素試薬としてフッ素化剤を用いる場合、塩化メチレンなどの適当な溶媒中、 $-70^{\circ}\text{C} \sim 50^{\circ}\text{C}$  程度の温度で行われる。フッ素化剤の使用量は、式 (n) で表される化合物 1 モルに対して、0.9 ~ 5 モル程度である。反応終了後、例えば、抽出、蒸留、晶析、再結晶、カラムクロマトグラフィー等の分離手段により目的物を
- 15 分離精製できる。前記フッ素化剤を用いた場合には、通常、式 (h1) において  $R^*$  及び  $R^{*1}$  がフッ素原子である化合物が得られる。

[式 (19) で表される化合物]

- 式 (19) で表される化合物は、前記式 (h1) において、 $R^*$  又は  $R^b$  が  $A^5$  環を構成する炭素原子と結合して縮合環を形成した化合物の代表的
- 20 な例である。式 (19) 中の記号は前記と同様である。式 (19) で表される化合物は、上記の式 (h1) で表される化合物の製造法に準じて得ることができる。

- 式 (19) で表される化合物の代表的な例として、例えば、8, 8-ジフルオロ-7, 9-ジチアトリシクロ [4. 3. 0.  $1^{2,5}$ ] -3-デ
- 25 セン、8, 8-ジフルオロ-7, 9-ジオキサトリシクロ [4. 3. 0.  $1^{2,5}$ ] -3-デセン、8, 8-ビス (トリフルオロメチル) -7,

9-ジオキサトリシクロ [4. 3. 0. 1<sup>2,5</sup>] -3-デセンなどが挙げられる。

[式 (20) で表される化合物]

式 (20) で表される化合物は、前記式 (h1) において、R<sup>a</sup>又はR<sup>b</sup>がA<sup>5</sup>環を構成する炭素原子と結合して縮合環を形成し且つG<sup>2</sup>が単結合である化合物、又は前記式 (c1) において、R<sup>a</sup>又はR<sup>b</sup>がA<sup>3</sup>環を構成する炭素原子と結合して縮合環を形成した化合物の代表的な例である。式 (20) 中の記号は前記と同様である。式 (20) で表される化合物は、上記の式 (h1) で表される化合物の製造法又は式 (c1) で表される化合物の製造法に準じて得ることができる。

式 (20) で表される化合物の代表的な例として、例えば、7, 7-ジフルオロ-8-チアトリシクロ [4. 3. 0. 1<sup>2,5</sup>] -3-デセン、7, 7, 9, 9-テトラフルオロ-8-チアトリシクロ [4. 3. 0. 1<sup>2,5</sup>] -3-デセン、7, 7-ジフルオロ-8-オキサトリシクロ [4. 3. 0. 1<sup>2,5</sup>] -3-デセン、7, 7, 9, 9-テトラフルオロ-8-オキサトリシクロ [4. 3. 0. 1<sup>2,5</sup>] -3-デセンなどが挙げられる。

[式 (i1) で表される化合物とその製造]

式 (i1) で表される化合物は、式 (i) で表される化合物のうち、2つのR<sup>w3</sup>がフッ素原子含有基である化合物に相当する。式 (i1) 中、R<sup>x</sup>、R<sup>y1</sup>におけるフッ素原子含有基としては、例えば、フッ素原子、トリフルオロメチル基などが挙げられる。

式 (i1) で表されるエチレン性二重結合を有するフッ素原子含有単量体は、式 (o) で表されるエチレン性二重結合を有するチオカルボニル基含有環式化合物とフッ素試薬とを反応させることにより製造できる。式 (o) 中の各記号は前記と同様である。フッ素試薬としては前記例示

のものを使用できる。反応はフッ素試薬の種類に応じ、通常用いられる条件を採用できる。例えば、フッ素試薬としてフッ素化剤を用いる場合、塩化メチレンなどの適当な溶媒中、 $-70^{\circ}\text{C} \sim 50^{\circ}\text{C}$ 程度の温度で行われる。フッ素化剤の使用量は、式 (o) で表される化合物 1 モルに対して、0.9 ~ 5 モル程度である。反応終了後、例えば、抽出、蒸留、晶析、再結晶、カラムクロマトグラフィー等の分離手段により目的物を分離精製できる。前記フッ素化剤を用いた場合には、通常、式 (i1) において  $\text{R}^*$  及び  $\text{R}^{\text{v1}}$  がフッ素原子である化合物が得られる。

[式 (j1) で表される化合物とその製造]

式 (j1) で表される化合物は、式 (j) で表される化合物のうち、4 つの  $\text{R}^{\text{v4}}$  が何れもフッ素原子含有基である化合物に相当する。式 (j1) 中、 $\text{R}^*$ 、 $\text{R}^{\text{v1}}$  におけるフッ素原子含有基としては、例えば、フッ素原子、トリフルオロメチル基などが挙げられる。

式 (j1) で表されるエチレン性二重結合を有するフッ素原子含有単量体は、式 (p) で表されるエチレン性二重結合を有するチオカルボニル基含有環式化合物とフッ素試薬とを反応させることにより製造できる。

式 (p) 中の各記号は前記と同様である。フッ素試薬としては前記例示のものを使用できる。反応はフッ素試薬の種類に応じ、通常用いられる条件を採用できる。例えば、フッ素試薬としてフッ素化剤を用いる場合、塩化メチレンなどの適当な溶媒中、 $-70^{\circ}\text{C} \sim 50^{\circ}\text{C}$ 程度の温度で行われる。フッ素化剤の使用量は、式 (p) で表される化合物 1 モルに対して、0.9 ~ 5 モル程度である。反応終了後、例えば、抽出、蒸留、晶析、再結晶、カラムクロマトグラフィー等の分離手段により目的物を分離精製できる。前記フッ素化剤を用いた場合には、通常、式 (j1) において  $\text{R}^*$  及び  $\text{R}^{\text{v1}}$  がフッ素原子である化合物が得られる。

[式 (21) で表される化合物]

式 (21) で表される化合物は、前記式 (i1) において、 $m_1 = m_2 = 0$  である化合物の代表的な例である。式 (21) 中の記号は前記と同様である。式 (21) で表される化合物は、上記の式 (i1) で表される化合物の製造法に準じて得ることができる。

5 式 (21) で表される化合物の代表的な例として、例えば、2, 2-ジフルオロ-1, 3-ジオキソレン、2, 2-ジフルオロ-1, 3-ジオレンなどが挙げられる。

[式 (22) で表される化合物]

10 式 (22) で表される化合物は、前記式 (j1) において、 $m_1 = m_2 = 0$  である化合物の代表的な例である。式 (22) 中の記号は前記と同様である。式 (22) で表される化合物は、上記の式 (j1) で表される化合物の製造法に準じて得ることができる。

15 式 (22) で表される化合物の代表的な例として、例えば、2, 2, 5, 5-テトラフルオロ-1-オキソレン、2, 2, 5, 5-テトラフルオロ-1-チオレンなどが挙げられる。

[ $W^1$  がエステル結合である化合物]

20 前記式 (a)、(b)、(c)、(g)、(h) において、 $W^1$  がエステル結合である化合物は、例えば、式 (a)、(b)、(c)、(g)、(h) において  $W^1$  の代わりにヒドロキシル基が結合している化合物を、上記の式 (a)、(b)、(c)、(g) 又は (h) で表される化合物の製造法に準じて製造し、これに (メタ) アクリル酸等の重合性不飽和基を有するカルボン酸又はその反応性誘導体を反応させることにより得ることができる。この反応として慣用のエステル化反応を用いることができる。

25 本発明において、前記単量体の分子量は 800 以下 (例えば、80 ~ 800 程度) であるのが望ましく、特に好ましくは 500 以下 (例えば

、 80～500程度）である。

〔フォトレジスト用高分子化合物〕

本発明のフォトレジスト用高分子化合物は、前記式（G）、（H）、  
（I）又は（J）で表される繰り返し単位の少なくとも1種を含むポリ  
5 マーが含まれる。式中の記号は対応する式（g）、（h）、（i）又は  
（j）の場合と同様である。本発明のフォトレジスト用高分子化合物は  
、フッ素原子などの電子吸引性基を含み且つ特定の環式構造を有してい  
るため、パターンの形成において極めて高い感度を得られる。

本発明のフォトレジスト用高分子化合物は、各繰り返し単位に対応す  
10 る式（g）、（h）、（i）又は（j）で表される単量体の1種又は2  
種以上と、必要に応じて共重合可能な他の重合性化合物とを重合反応に  
付すことにより製造できる。共重合可能な他の重合性化合物としては、  
所望する機能に応じて、アクリル系単量体、オレフィン系単量体（環状  
オレフィン系単量体を含む）などの重合性化合物中から適宜選択して使  
15 用できる。アクリル系単量体には、例えば、2-トリフルオロメチルア  
クリル酸又はそのエステル（例えば、2-トリフルオロメチルアクリル  
酸 *t*-ブチルエステルなど）、（メタ）アクリル酸のフッ素化アルキル  
エステルなどが挙げられ、オレフィン系単量体には、例えば、ノルボル  
20 ネン、環にフッ素原子含有基（フッ素原子を含む）などが結合したノル  
ボルネン誘導体などが挙げられるが、これらに限定されるものではない  
。重合は、溶液重合、熔融重合など、オレフィン系ポリマーやアクリル  
系ポリマーを製造する際に用いる慣用の方法により行うことができる。

また、前記式（a）で表される電子吸引性基含有単量体、式（b）で  
表される電子吸引性基含有単量体、式（c）で表される電子吸引性基含  
25 有単量体、式（e）で表される環状チオエステル骨格を有する単量体、  
式（2）で表されるエチレン性二重結合を有するアダマンタノン誘導体

、式（３）で表されるエチレン性二重結合を有する３－オキサトリシクロ〔４．３．１．１<sup>４，８</sup>〕ウンデカン誘導体、式（１３）で表されるエチレン性二重結合を有するアシルアダマンタン誘導体から選択された少なくとも１種の単量体を（共）重合、又は前記少なくとも１種の単量体と他の重合性化合物とを共重合させることにより得られるポリマーもフォトレジスト用高分子化合物として好適である。他の重合性化合物としては前記のものが挙げられる。重合は、溶液重合、熔融重合など、オレフィン系ポリマーやアクリル系ポリマーを製造する際に用いる慣用の方法により行うことができる。

#### 〔感光性樹脂組成物、パターン形成方法及び半導体の製造方法〕

本発明の感光性樹脂組成物は、前記のフォトレジスト用高分子化合物と光酸発生剤とを少なくとも含んでいる。

光酸発生剤としては、露光により効率よく酸を生成する慣用乃至公知の化合物、例えば、ジアゾニウム塩、ヨードニウム塩（例えば、ジフェニルヨードヘキサフルオロホスフェートなど）、スルホニウム塩（例えば、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロホスフェート、トリフェニルスルホニウムメタンスルホネートなど）、スルホン酸エステル〔例えば、１－フェニル－１－（４－メチルフェニル）スルホニルオキシ－１－ベンゾイルメタン、１，２，３－トリスルホニルオキシメチルベンゼン、１，３－ジニトロ－２－（４－フェニルスルホニルオキシメチル）ベンゼン、１－フェニル－１－（４－メチルフェニルスルホニルオキシメチル）－１－ヒドロキシ－１－ベンゾイルメタンなど〕、オキサチアゾール誘導体、s－トリアジン誘導体、ジスルホン誘導体（ジフェニルジスルホンなど）、イミド化合物、オキシムスルホネート、ジアゾナフトキノン、ベンゾイントシレートなどを使用できる。これらの光酸発生剤は単独

で又は2種以上組み合わせて使用できる。

光酸発生剤の使用量は、光照射により生成する酸の強度や前記高分子化合物における各繰り返し単位の比率などに応じて適宜選択でき、例えば、前記フォトレジスト用高分子化合物100重量部に対して0.1～30重量部、好ましくは1～25重量部、さらに好ましくは2～20重量部程度の範囲から選択できる。

感光性樹脂組成物は、アルカリ可溶性樹脂（例えば、ノボラック樹脂、フェノール樹脂、イミド樹脂、カルボキシル基含有樹脂など）などのアルカリ可溶成分、着色剤（例えば、染料など）、有機溶媒（例えば、炭化水素類、ハロゲン化炭化水素類、アルコール類、エステル類、アミド類、ケトン類、エーテル類、セロソルブ類、カルビトール類、グリコールエーテルエステル類、これらの混合溶媒など）などを含んでいてもよい。

本発明のパターン形成方法は、前記感光性樹脂組成物を被加工基板上に塗布する工程、220nm以下の波長の光で露光する工程、ベークを行う工程、及び現像を行う工程を少なくとも含んでいる。例えば、上記の感光性樹脂組成物を被加工基板上に塗布し、乾燥した後、所定のマスクを介して、塗膜（レジスト膜）に光線を露光して（又は、さらに露光後ベークを行い）潜像パターンを形成し、次いでアルカリ水溶液等で現像して、露光部又は未露光部を選択的に溶解除去することにより、微細なパターンを高い精度で形成できる。

基板としては、シリコンウエハ、金属、プラスチック、ガラス、セラミックなどが挙げられる。フォトレジスト用樹脂組成物の塗布は、スピスコータ、ディップコータ、ローラコータなどの慣用の塗布手段を用いて行うことができる。塗膜の厚みは、例えば0.1～20 $\mu$ m、好ましくは0.3～2 $\mu$ m程度である。

露光には、種々の波長の光線、例えば、紫外線、X線などが利用でき、半導体レジスト用では、通常、g線、i線、エキシマレーザー（例えば、XeCl、KrF、KrCl、ArF、ArCl、F<sub>2</sub>など）などが使用される。好ましい波長の範囲は220nm以下（例えば、130  
5 ～220nm）である。特に、本発明の感光性樹脂組成物は、F<sub>2</sub>レーザー光による露光に適している。露光エネルギーは、例えば1～1000mJ/cm<sup>2</sup>、好ましくは10～500mJ/cm<sup>2</sup>程度である。

本発明の半導体の製造法は、前記パターン形成方法によりパターンを形成する工程を少なくとも含んでいる。例えば、前記方法によりレジストパターンを形成し、形成されたレジストパターンをエッチングマスク  
10 として用い、前記基板等をエッチングすることにより半導体（電子部品）を得ることができる。

#### 産業上の利用可能性

本発明によれば、電子吸引性基と重合性基とを備えた新規な環式骨格を有する単量体とその効率的な製造法が提供される。これらの化合物は、感光性樹脂組成物に用いるフォトレジスト用透明性高分子化合物等の機能性高分子のモノマーとして使用できる。  
15

また、本発明によれば、上記の電子吸引性基と重合性基とを備えた環式骨格を有する単量体を得る上で有用な合成中間体とその効率的な製造法が提供される。  
20

さらに、本発明のフォトレジスト用高分子化合物、感光性樹脂組成物、パターン形成方法及び半導体の製造方法によれば、例えばF<sub>2</sub>レーザーを用いることにより、極めて微細なパターンを精度よく形成することが  
25 できる。

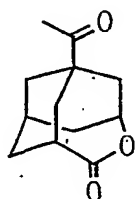


## 実施例

以下に、実施例に基づいて本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例により何ら限定されるものではない。

## 実施例 1

5 [6-アセチル-3-オキサトリシクロ [4. 3. 1. 1<sup>4,8</sup>] ウンデカン-2-オンの製造]



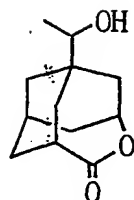
10 3-オキサトリシクロ [4. 3. 1. 1<sup>4,8</sup>] ウンデカン-2-オン (16.6 g, 100ミリモル)、コバルトアセチルアセトナト [Co (acac)<sub>3</sub>] (5.0ミリモル)、2,3-ブタンジオン (600ミリモル) 及び酢酸 (10.0 g) をフラスコに入れ、コンデンサーと酸素風船を取り付け、80℃で4時間激しく攪拌した。反応終了後、反応混合液を濃縮し、トルエンを加え、水で洗浄し、有機層を濃縮した。濃縮液をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付し、標記化合物6-アセチル-3-オキサトリシクロ [4. 3. 1. 1<sup>4,8</sup>] ウンデカン-2-オンを得た (収率37%)。

20 [スペクトルデータ]

MS m/e : 209 ([M<sup>+</sup>]), 171, 121

## 実施例 2

25 [6-(1-ヒドロキシエチル)-3-オキサトリシクロ [4. 3. 1. 1<sup>4,8</sup>] ウンデカン-2-オンの製造]



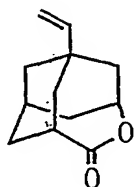
5 実施例 1 の方法で得られた 6-アセチル-3-オキサトリシクロ [4. 3. 1. 1<sup>4,8</sup>] ウンデカン-2-オン (20.8 g、100 ミリモ  
ル) をフラスコに採り、これにメタノール (40 ml) 及び 0.1 N 水  
酸化ナトリウム水溶液 (6 ml) を加え、さらにゆっくりと水素化ホウ  
素ナトリウム (NaBH<sub>4</sub>) (50 ミリモル) を加え、30 分間攪拌し  
10 た。反応終了後、反応混合液に 1 N 塩酸を加えて中和し、酢酸エチルに  
て抽出し、有機層を濃縮することにより、標記化合物 6-(1-ヒドロ  
キシエチル)-3-オキサトリシクロ [4. 3. 1. 1<sup>4,8</sup>] ウンデカ  
ン-2-オンを得た (収率 97%)。

[スペクトルデータ]

15 MS m/e : 210 ( [M<sup>+</sup>] ), 165

### 実施例 3

[6-ビニル-3-オキサトリシクロ [4. 3. 1. 1<sup>4,8</sup>] ウンデ  
カン-2-オンの製造]



20 実施例 2 の方法で得られた 6-(1-ヒドロキシエチル)-3-オキ  
サトリシクロ [4. 3. 1. 1<sup>4,8</sup>] ウンデカン-2-オン (21.0  
25 g、100 ミリモル)、硫酸 (10 ミリモル)、ヒドロキノン (21  
mg) 及びトルエン (200 g) をフラスコに入れ、脱水還流しながら

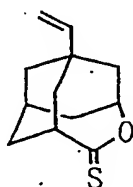
4 時間攪拌した。反応終了後、反応混合液を水洗し、有機層を濃縮した。濃縮液をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付し、標記化合物 6-ビニル-3-オキサトリシクロ [4. 3. 1. 1<sup>4,8</sup>] ウンデカン-2-オンを得た (収率 62%)。

5 [スペクトルデータ]

MS m/e : 193 ([M<sup>+</sup>]), 155, 121

#### 実施例 4

[6-ビニル-3-オキサトリシクロ [4. 3. 1. 1<sup>4,8</sup>] ウンデカン-2-チオンの製造]



10 実施例 3 の方法で得られた 6-ビニル-3-オキサトリシクロ [4. 3. 1. 1<sup>4,8</sup>] ウンデカン-2-オン (1.0 ミリモル) とトルエン (50 ml) の混合液に、2, 4-ビス (4-メトキシフェニル) -1, 3, 2, 4-ジチアジホスフェタン 2, 4-ジスルフィド [(p-MeO-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>P (=S) -S-) <sub>2</sub>] (10 ミリモル) を加え、110 °C で 2.4 時間攪拌した。反応混合液を濃縮し、濃縮液をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付し、標記化合物 6-ビニル-3-オキサトリシクロ [4. 3. 1. 1<sup>4,8</sup>] ウンデカン-2-チオンを得た (収率 75%)。

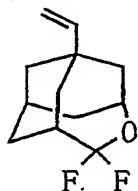
15 [スペクトルデータ]

MS m/e : 209 ([M<sup>+</sup>]), 182, 177, 121

#### 25 実施例 5

[2, 2-ジフルオロ-6-ビニル-3-オキサトリシクロ [4. 3

1. 1<sup>4,8</sup>] ウンデカンの製造]



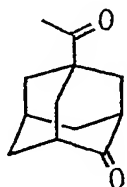
実施例 4 の方法で得られた 6-ビニル-3-オキサトリシクロ [4.3.1.1<sup>4,8</sup>] ウンデカン-2-チオン (2 ミリモル) と乾燥塩化メチレン (10 ml) の混合液に、窒素雰囲気下、室温で、三フッ化ジエチルアミノ硫黄 (DAST) の塩化メチレン溶液 (1 M 溶液、4 ml、2 当量) をシリンジで添加し、24 時間攪拌した。反応終了後、反応混合液を炭酸水素ナトリウム水溶液で洗浄し、有機層を濃縮した。濃縮液をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付し、標記化合物 2, 2-ジフルオロ-6-ビニル-3-オキサトリシクロ [4.3.1.1<sup>4,8</sup>] ウンデカンを得た (収率 52%)。

[スペクトルデータ]

MS m/e : 231 ([M<sup>+</sup>]), 204, 188

実施例 6

[1-アセチルアダマンタン-4-オンの製造]



2-アダマンタノン (100 ミリモル)、コバルトアセチルアセトナト [Co(acac)<sub>3</sub>] (50 ミリモル)、2, 3-ブタンジオン (600 ミリモル) 及び酢酸 (100 g) をフラスコに入れ、コンデンサーと酸素風船を取り付け、80℃で4時間激しく攪拌した。反応終了後

、反応混合液を濃縮し、トルエンを加え、水で洗浄し、有機層を濃縮した。濃縮液をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付し、標記化合物 1-アセチルアダマンタン-4-オンを得た（収率 2.1 %）。

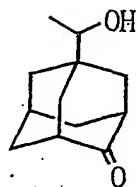
[スペクトルデータ]

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS)  $\delta$  : 2.4-1.5 (m, 13 H), 2.1 (s, 3 H)

MS  $m/e$  : 193 ( $[\text{M}^+]$ ), 149, 121, 93; 79

#### 実施例 7

[1-(1-ヒドロキシエチル)アダマンタン-4-オンの製造]



実施例 6 の方法で得られた 1-アセチルアダマンタン-4-オン (100 ミリモル) をフラスコに採り、これにメタノール (40 ml) 及び 0.1 N 水酸化ナトリウム水溶液 (6 ml) を加え、さらにゆつくりと水素化ホウ素ナトリウム ( $\text{NaBH}_4$ ) (5.0 ミリモル) を加え、30 分間攪拌した。反応終了後、反応混合液に 1 N 塩酸を加えて中和し、酢酸エチルにて抽出し、有機層を濃縮することにより、標記化合物 1-(1-ヒドロキシエチル)アダマンタン-4-オンを得た（収率 52 %）。

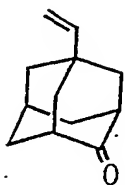
[スペクトルデータ]

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS)  $\delta$  : 3.3 (m, 1 H), 2.4-1.4 (m, 14 H), 1.1 (s, 3 H)

MS  $m/e$  : 195 ( $[\text{M}^+]$ ), 149

#### 実施例 8

## [1-ビニルアダマンタン-4-オンの製造]



実施例7の方法で得られた1-(1-ヒドロキシエチル)アダマンタン-4-オン(100ミリモル)、硫酸(10ミリモル)、ヒドロキノン(21mg)及びトルエン(200g)をフラスコに入れ、脱水還流しながら4時間攪拌した。反応終了後、反応混合液を水洗し、有機層を濃縮した。濃縮液をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付し、標記化合物1-ビニルアダマンタン-4-オンを得た(収率78%)。

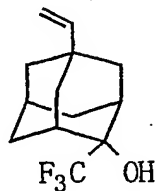
## [スペクトルデータ]

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS)  $\delta$ : 5.7 (dd, 1H), 4.9-4.8 (m, 2H), 2.4-1.5 (m, 13H)

MS  $m/e$ : 177 ( $[\text{M}^+]$ ), 161, 121

## 実施例9

[4-トリフルオロメチル-4-ヒドロキシ-1-ビニルアダマンタンの製造]



実施例8の方法で得られた1-ビニルアダマンタン-4-オン(10ミリモル)とトリメチル(トリフルオロメチル)シラン [ $\text{TMS-CF}_3$ ] (12ミリモル)をテトラヒドロフラン (THF) (30ml)に溶解した。この溶液に、 $0^\circ\text{C}$ にて、1M-テトラブチルアンモニウムフ

ルオライドーTHF溶液(0.2 ml)を加えて攪拌した。反応混合液の黄色が消失した後、室温で24時間攪拌した。次いで、1N-塩酸を加え、20時間攪拌した。反応混合液を濃縮し、濃縮液をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付し、標記化合物4-トリフルオロメチル-4-ヒドロキシ-1-ビニルアダマンタンを得た(収率54%)。

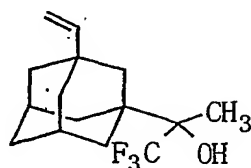
[スペクトルデータ]

MS  $m/e$ : 247 ( $[M^+]$ ), 178, 68

$^{19}\text{F-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : -76.0

#### 実施例10

[1-(1-トリフルオロメチル-1-ヒドロキシエチル)-3-ビニルアダマンタンの製造]



1-ビニルアダマンタン(100ミリモル)、コバルトアセチルアセトナト  $[\text{Co}(\text{acac})_2]$  (50ミリモル)、2,3-ブタンジオン(600ミリモル)及び酢酸(100g)をフラスコに入れ、コンデンサーと酸素風船を取り付け、80℃で4時間激しく攪拌した。反応終了後、反応混合液を濃縮し、トルエンを加え、水で洗浄し、有機層を濃縮した。濃縮液をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付し、1-アセチル-3-ビニルアダマンタンを得た(収率36%)。

[1-アセチル-3-ビニルアダマンタンのスペクトルデータ]

MS  $m/e$ : 205 ( $[M^+]$ ), 152, 131

上記の方法で得られた1-アセチル-3-ビニルアダマンタン(10ミリモル)とトリメチル(トリフルオロメチル)シラン  $[\text{TMS-CF}_3]$  (12ミリモル)をテトラヒドロフラン(THF) (30 ml)に

溶解した。この溶液に、0℃にて、1M-テトラブチルアンモニウムフルオリド-THF溶液(0.2ml)を加えて攪拌した。反応混合液の黄色が消失した後、室温で24時間攪拌した。次いで、1N-塩酸を加え、20時間攪拌した。反応混合液を濃縮し、濃縮液をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付し、標記化合物1-(1-トリフルオロメチル-1-ヒドロキシエチル)-3-ビニルアダマンタンを得た(収率7.1%)。

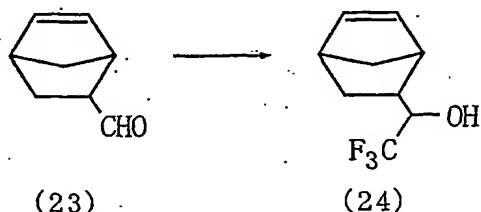
[スペクトルデータ]

MS m/e : 275 ( $[M^+]$ ), 152; 68

#### 実施例 11

[5-(1-トリフルオロメチル-1-ヒドロキシメチル)ビスクロ[2.2.1]-2-ヘプテンの製造]

下記式に従って、5-(1-トリフルオロメチル-1-ヒドロキシメチル)ビスクロ[2.2.1]-2-ヘプテンを製造した。



5-ホルミルビスクロ[2.2.1]-2-ヘプテン(式(23)、10ミリモル)とトリメチル(トリフルオロメチル)シラン[TMS-CF<sub>3</sub>](12ミリモル)をテトラヒドロフラン(THF)(30ml)に溶解した。この溶液に、0℃にて、1M-テトラブチルアンモニウムフルオリド-THF溶液(0.2ml)を加えて攪拌した。反応混合液の黄色が消失した後、室温で2時間攪拌した。次いで、1N-塩酸を加え、20時間攪拌した。反応混合液を濃縮し、濃縮液をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付し、式(24)で表される5-(1-トリフ



ルオロメチルー1-ヒドロキシメチル) ビシクロ [2. 2. 1] - 2 -  
ヘプテンを得た (収率 73%)。

[スペクトルデータ]

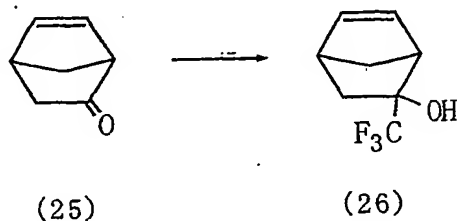
MS  $m/e$  : 193 ( $[M^+]$ ), 175, 68

# 5 実施例 12

[5-トリフルオロメチルー5-ヒドロキシビシクロ [2. 2. 1]  
- 2 -ヘプテンの製造]

下記式に従って、5-トリフルオロメチルー5-ヒドロキシビシクロ  
[2. 2. 1] - 2 -ヘプテンを製造した。

10



5-オキソビシクロ [2. 2. 1] - 2 -ヘプテン (式 (25)、10  
ミリモル) とトリメチル (トリフルオロメチル) シラン [ $\text{TMS}-\text{CF}_3$ ]  
(12ミリモル) をテトラヒドロフラン (THF) (30ml) に  
溶解した。この溶液に、0℃にて、1M-テトラブチルアンモニウムフ  
ルオライド-THF溶液 (0.2ml) を加えて攪拌した。反応混合液  
の黄色が消失した後、室温で24時間攪拌した。次いで、1N-塩酸を  
20 加え、20時間攪拌した。反応混合液を濃縮し、濃縮液をシリカゲルカ  
ラムクロマトグラフィーに付し、式 (26) で表される5-トリフルオロ  
メチルー5-ヒドロキシビシクロ [2. 2. 1] - 2 -ヘプテンを得た  
(収率 48%)。

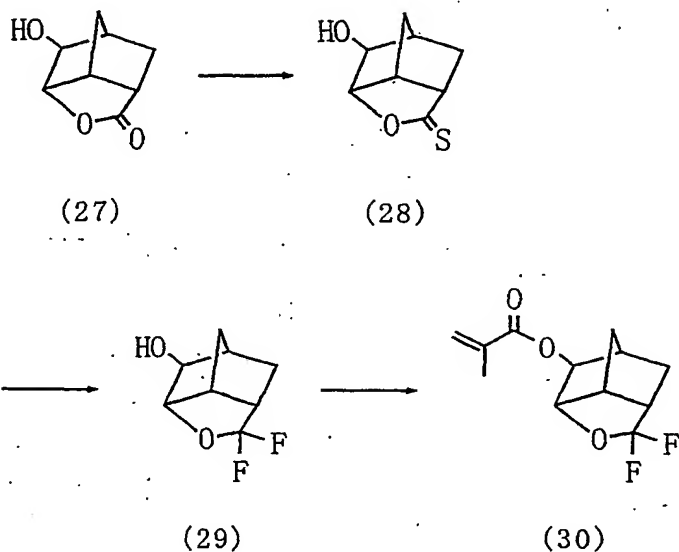
[スペクトルデータ]

MS  $m/e$  : 179 ( $[M^+]$ ), 161, 68

# 25 実施例 13

[7, 7-ジフルオロ-4-メタクリロイルオキシ-6-オキサトリシクロ [3. 2. 1. 1<sup>3,8</sup>] ノナンの製造]

下記式に従って、式 (30) で表される 7, 7-ジフルオロ-4-メタクリロイルオキシ-6-オキサトリシクロ [3. 2. 1. 1<sup>3,8</sup>] ノナンを製造した。



式 (27) で表される 4-ヒドロキシ-6-オキサトリシクロ [3. 2. 1. 1<sup>3,8</sup>] ノナン-7-オン (10 ミリモル) とトルエン (50 ml) の混合液に、2, 4-ビス (4-メトキシフェニル) -1, 3, 2, 4-ジチアジホスフェタン 2, 4-ジスルフィド [ (p-MeO-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>P (=S) -S-) <sub>2</sub> ] (10 ミリモル) を加え、110 °C で 24 時間攪拌した。反応混合液を濃縮し、濃縮液をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付し、式 (28) で表される 4-ヒドロキシ-6-オキサトリシクロ [3. 2. 1. 1<sup>3,8</sup>] ノナン-7-チオンを得た (収率 65%)。

[式 (28) の化合物のスペクトルデータ]

MS m/e : 171 ( [M<sup>+</sup>] ), 152, 120

上記の方法で得られた式 (28) で表される環状チオエステル誘導体 (

2ミリモル)と乾燥塩化メチレン(10ml)の混合液に、窒素雰囲気下、室温で、三フッ化ジエチルアミノ硫黄(DAST)の塩化メチレン溶液(1M溶液、4ml、2当量)をシリンジで添加し、24時間攪拌した。反応終了後、反応混合液を炭酸水素ナトリウム水溶液で洗浄し、  
5 有機層を濃縮した。濃縮液をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付し、式(29)で表される7,7-ジフルオロ-4-ヒドロキシ-6-オキサトリシクロ[3.2.1.1<sup>3,8</sup>]ノナンを得た(収率59%)。

[式(29)の化合物のスペクトルデータ]

MS m/e: 177 ([M<sup>+</sup>]), 159, 141

10 上記の方法で得られた式(29)で表されるフッ素原子含有基を有する環状化合物(10ミリモル)、メタクリル酸(20ミリモル)、濃硫酸(0.5ミリモル)、トルエン(上記3成分の8容量倍)、ヒドロキノン(10000ppm)の混合液を、脱水還流しながら、8時間攪拌した。反応終了後、反応混合液を濃縮し、濃縮液をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付し、式(30)で表される7,7-ジフルオロ-4-  
15 -メタクリロイルオキシ-6-オキサトリシクロ[3.2.1.1<sup>3,8</sup>]ノナンを得た(収率82%)。

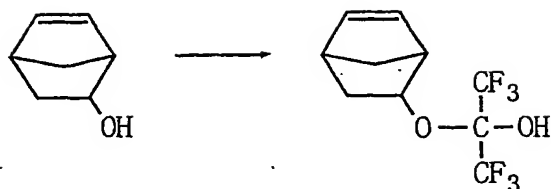
[式(30)の化合物のスペクトルデータ]

MS m/e: 245 ([M<sup>+</sup>]), 160, 69

#### 20 実施例14

[5-[1,1-ビス(トリフルオロメチル)-1-ヒドロキシメチル]オキシビシクロ[2.2.1]-2-ヘプテンの製造]

下記式に従って、5-[1,1-ビス(トリフルオロメチル)-1-ヒドロキシメチル]オキシビシクロ[2.2.1]-2-ヘプテンを製造した。  
25



(31)

(32)

ドライアイス-エタノール還流コンデンサーを備えた反応器に、5-ヒドロキシビシクロ[2.2.1]-2-ヘプテン (式 (31)、50 ミリモル) を入れ、氷浴にて冷却しながら、ヘキサフルオロアセトンガス (50 ミリモル) を吹き込んだ。さらに1時間室温にて攪拌し、式 (32)

10) で表される5-[1,1-ビス(トリフルオロメチル)-1-ヒドロキシメチル]オキシビシクロ[2.2.1]-2-ヘプテンを得た (収率95%)。

[スペクトルデータ]

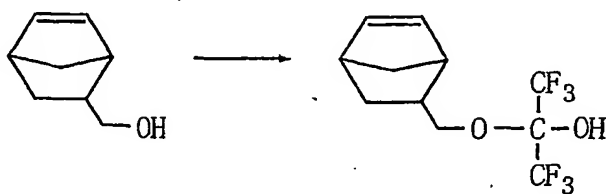
MS  $m/e$  : 277 ( $M+1$ ), 259, 66

$^{19}\text{F}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  : -79.7

#### 実施例 15

[5-[1,1-ビス(トリフルオロメチル)-1-ヒドロキシメチル]オキシメチルビシクロ[2.2.1]-2-ヘプテンの製造]

下記式に従って、5-[1,1-ビス(トリフルオロメチル)-1-ヒドロキシメチル]オキシメチルビシクロ[2.2.1]-2-ヘプテンを製造した。



(33)

(34)

ドライアイス-エタノール還流コンデンサーを備えた反応器に、5-ヒドロキシメチルビスクロ[2.2.1]-2-ヘプテン(式(33)、30ミリモル)を入れ、氷浴にて冷却しながら、ヘキサフルオロアセトンガス(30ミリモル)を吹き込んだ。さらに1時間室温にて攪拌し、

5 式(34)で表される5-[1,1-ビス(トリフルオロメチル)-1-ヒドロキシメチル]-オキシメチルビスクロ[2.2.1]-2-ヘプテンを得た(収率97%)。

[スペクトルデータ]

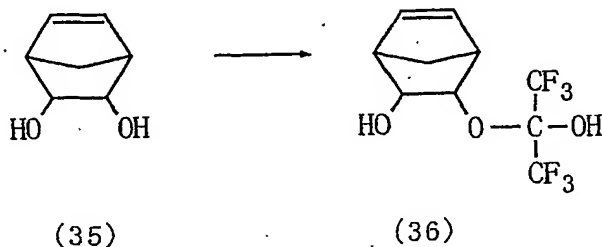
MS  $m/e$ : 291 ( $M+1$ ), 273, 66

#### 10 実施例16

[5-ヒドロキシ-6-[1,1-ビス(トリフルオロメチル)-1-ヒドロキシメチル]-オキシビスクロ[2.2.1]-2-ヘプテンの製造]

下記式に従って、5-ヒドロキシ-6-[1,1-ビス(トリフルオロメチル)-1-ヒドロキシメチル]-オキシビスクロ[2.2.1]-

15 2-ヘプテンを製造した。



ドライアイス-エタノール還流コンデンサーを備えた反応器に、5,6-ジヒドロキシビスクロ[2.2.1]-2-ヘプテン(式(35)、30ミリモル)を入れ、氷浴にて冷却しながら、ヘキサフルオロアセトンガス(30ミリモル)を吹き込んだ。さらに0.5時間室温にて攪拌し、反応混合液をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付し、式(36

25

) で表される 5-ヒドロキシ-6-[1, 1-ビス(トリフルオロメチル)-1-ヒドロキシメチル]オキシビシクロ[2. 2. 1]-2-ヘプテンを得た(収率 38%)。

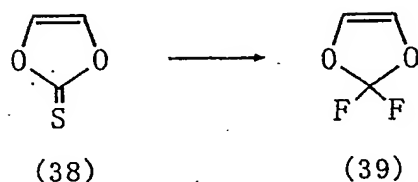
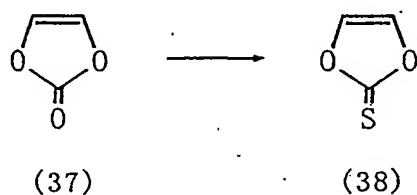
[スペクトルデータ]

5 MS  $m/e$ : 293 ( $M+1$ ), 275, 68

# 実施例 17

[2, 2-ジフルオロ-1, 3-ジオキソレンの製造]

下記式に従って、式(39)で表される 2, 2-ジフルオロ-1, 3-ジオキソレンを製造した。



式(37)で表される 1, 3-ジオキソレン-2-オン(5.0ミリモル)とトルエン(50ml)の混合液に、2, 4-ビス(4-メトキシフェニル)-1, 3, 2, 4-ジチアジホスフェタン 2, 4-ジスルフィド[(p-MeO-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>P(=S)-S-)<sub>2</sub>](50ミリモル)を加え、110℃で24時間攪拌した。反応混合液を濃縮し、濃縮液をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付し、式(38)で表される 1, 3-ジオキソレン-2-チオンを得た(収率 72%)。

25 [式(38)の化合物のスペクトルデータ]

MS  $m/e$ : 277 ( $M+1$ ), 259, 66

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 6.62 (d, 2H)

上記の方法で得られた式 (38) で表される環状化合物 (20 ミリモル) と乾燥塩化メチレン (30 ml) の混合液に、窒素雰囲気下、室温で、三フッ化ジエチルアミノ硫黄 (DAST) の塩化メチレン溶液 (1 M 溶液、2 当量) を添加し、24 時間攪拌した。反応終了後、反応混合液を炭酸水素ナトリウム水溶液で洗浄し、有機層を濃縮した。濃縮液をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付し、式 (39) で表される 2, 2-ジフルオロ-1, 3-ジオキソレンを得た (収率 58%)。

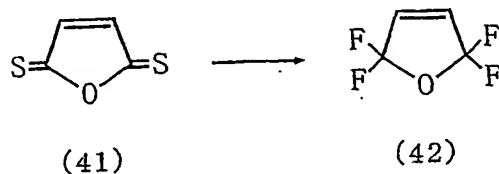
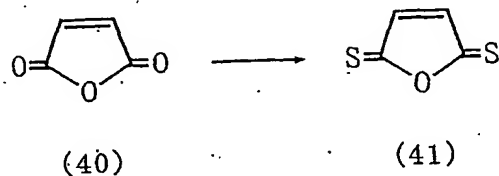
[式 (39) の化合物のスペクトルデータ]

MS  $m/e$ : 109 ( $M+1$ )

#### 実施例 18

[2, 2, 5, 5-テトラフルオロ-1-オキソレンの製造]

下記式に従って、式 (42) で表される 2, 2, 5, 5-テトラフルオロ-1-オキソレンを製造した。



式 (40) で表される無水マレイシン酸 (50 ミリモル) とトルエン (30 ml) の混合液に、2, 4-ビス (4-メトキシフェニル) -1, 3, 2, 4-ジチアジホスフェタン 2, 4-ジスルフィド [(p-MeO-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>P(=S)-S-)<sub>2</sub>] (50 ミリモル) を加え、110°C

で24時間攪拌した。反応混合液を濃縮し、濃縮液をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付し、式(41)で表される1-オキソレン-2,5-ジチオンを得た(収率21%)。

[式(41)の化合物のスペクトルデータ]

MS  $m/e$  : 131 ( $M+1$ )

上記の方法で得られた式(41)で表される環状化合物(5ミリモル)と乾燥塩化メチレン(10ml)の混合液に、窒素雰囲気下、室温で、三フッ化ジエチルアミノ硫黄(DAST)の塩化メチレン溶液(1M溶液、4当量)を添加し、24時間攪拌した。反応終了後、反応混合液を炭酸水素ナトリウム水溶液で洗浄し、有機層を濃縮した。濃縮液をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付し、式(42)で表される2,2,5,5-テトラフルオロ-1-オキソレンを得た(収率48%)。

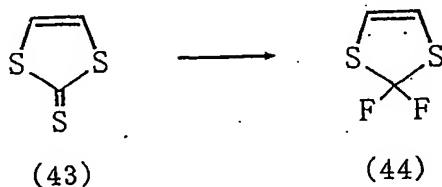
[式(42)の化合物のスペクトルデータ]

MS  $m/e$  : 143 ( $M+1$ )

# 実施例19

[2,2-ジフルオロ-1,3-ジチオレンの製造]

下記式に従って、式(44)で表される2,2-ジフルオロ-1,3-ジチオレンを製造した。



式(43)で表される1,3-ジチオレン-2-チオン(30ミリモル)と乾燥塩化メチレン(30ml)の混合液に、窒素雰囲気下、室温で、三フッ化ジエチルアミノ硫黄(DAST)の塩化メチレン溶液(1M溶液、2当量)を添加し、24時間攪拌した。反応終了後、反応混合液



を炭酸水素ナトリウム水溶液で洗浄し、有機層を濃縮した。濃縮液をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付し、式(44)で表される2,2-ジフルオロ-1,3-ジチオレンを得た(収率37%)。

[式(44)の化合物のスペクトルデータ]

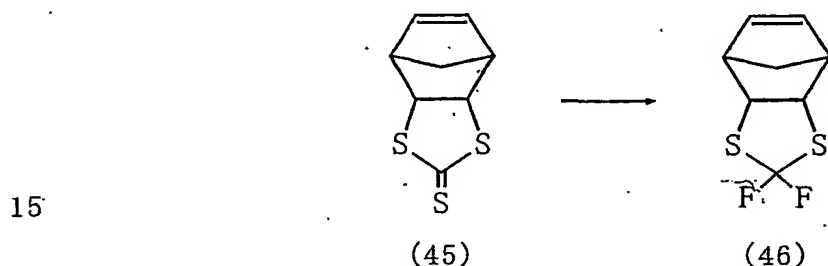
5 MS m/e : 141 (M+1)

$^1\text{H-NMR}$  (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  : 6.67 (d, 2H)

実施例20

[8,8-ジフルオロ-7,9-ジチアトリシクロ[4.3.0.1<sup>2,5</sup>]-3-デセンの製造]

10 下記式に従って、式(46)で表される8,8-ジフルオロ-7,9-ジチアトリシクロ[4.3.0.1<sup>2,5</sup>]-3-デセンを製造した。



20 式(45)で表される7,9-ジチアトリシクロ[4.3.0.1<sup>2,5</sup>]-3-デセン-8-チオン(10ミリモル)と乾燥塩化メチレン(20ml)の混合液に、窒素雰囲気下、室温で、三フッ化ジエチルアミノ硫黄(DAST)の塩化メチレン溶液(1M溶液、2当量)を添加し、24時間攪拌した。反応終了後、反応混合液を炭酸水素ナトリウム水溶液で洗浄し、有機層を濃縮した。濃縮液をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付し、式(46)で表される8,8-ジフルオロ-7,9-ジチアトリシクロ[4.3.0.1<sup>2,5</sup>]-3-デセンを得た(収率67%)。

25

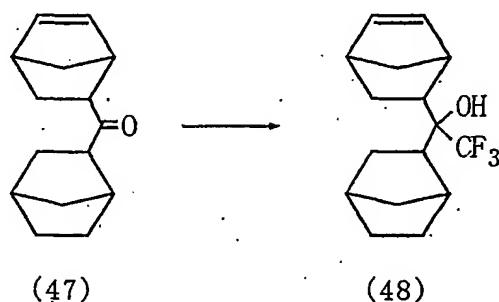
[式(46)の化合物のスペクトルデータ]

MS  $m/e$  : 207 ( $M+1$ ), 66

# 実施例 21

[5- [1-トリフルオロメチル-1-ヒドロキシ-1-(ノルボルナン-2-イル)メチル]ビスクロ[2.2.1]-2-ヘプテンの製造]

下記式に従って、5- [1-トリフルオロメチル-1-ヒドロキシ-1-(ノルボルナン-2-イル)メチル]ビスクロ[2.2.1]-2-ヘプテンを製造した。



5-(ノルボルナン-2-イルカルボニル)ビスクロ[2.2.1]-2-ヘプテン (式 (47)、10ミリモル) とトリメチル(トリフルオロメチル)シラン [ $\text{TMS}-\text{CF}_3$ ] (12ミリモル) と乾燥テトラヒドロフラン (THF) (20 ml) との混合液に、窒素雰囲気下、氷浴にて、1M-テトラブチルアンモニウムフルオリド-THF溶液 (0.05当量) を加えて2時間攪拌し、さらに室温で20時間攪拌した。次いで、1N-塩酸を加え、20時間攪拌した。反応混合液を濃縮し、濃縮液をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付し、式 (48) で表される5- [1-トリフルオロメチル-1-ヒドロキシ-1-(ノルボルナン-2-イル)メチル]ビスクロ[2.2.1]-2-ヘプテンを得た (収率87%)。

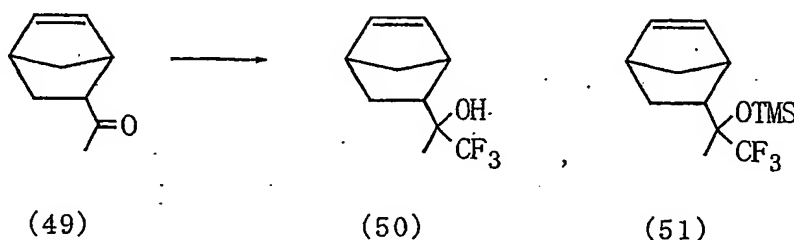
## [スペクトルデータ]

MS  $m/e$  : 289 ( $M+1$ ), 271, 69

## 実施例 2 2

[5-(1-トリフルオロメチル-1-ヒドロキシエチル)ビスクロ  
[2. 2. 1]-2-ヘプテン及び5-(1-トリフルオロメチル-1-  
トリメチルシリルオキシエチル)ビスクロ[2. 2. 1]-2-ヘプ  
5 テンの製造]

下記式に従って、5-(1-トリフルオロメチル-1-ヒドロキシエ  
チル)ビスクロ[2. 2. 1]-2-ヘプテン及び5-(1-トリフル  
オロメチル-1-トリメチルシリルオキシエチル)ビスクロ[2. 2.  
1]-2-ヘプテンを製造した。TMSはトリメチルシリル基を示す。



5-アセチルビスクロ[2. 2. 1]-2-ヘプテン (式 (49)、5  
0 ミリモル) とトリメチル (トリフルオロメチル) シラン [TMS-C  
F<sub>3</sub>] (60 ミリモル) と乾燥テトラヒドロフラン (THF) (100  
m l) との混合液に、窒素雰囲気下、氷浴にて、1 M-テトラブチルア  
ンモニウムフルオリド-THF 溶液 (0.05 当量) を加えて2時間  
20 攪拌し、さらに室温で20時間攪拌した。反応混合液を濃縮し、濃縮液  
をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付し、式 (50) で表される5  
-(1-トリフルオロメチル-1-ヒドロキシエチル)ビスクロ[2.  
2. 1]-2-ヘプテン (収率5%) と、式 (51) で表される5-(1  
-トリフルオロメチル-1-トリメチルシリルオキシエチル)ビスクロ  
25 [2. 2. 1]-2-ヘプテン (収率81%) を得た。

得られた式 (51) で表される5-(1-トリフルオロメチル-1-ト

リメチルシリルオキシエチル) ビシクロ [2. 2. 1] - 2-ヘプテン  
(35ミリモル) のアセトン (50 ml) 溶液に、3N-塩酸を加え、  
20時間攪拌した。反応混合液を濃縮し、濃縮液をシリカゲルカラムク  
5 ロマトグラフィーに付し、式 (50) で表される 5- (1-トリフルオロ  
メチル-1-ヒドロキシエチル) ビシクロ [2. 2. 1] - 2-ヘプテ  
ンを得た (収率93%)。

[式 (50) の化合物のスペクトルデータ]

MS  $m/e$  : 207 ( $M+1$ ), 189, 163, 66

$^{19}\text{F}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  : -81.8

10  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  : 6.28 (dd, 1H), 6.08 (dd, 1H), 3.03 (brs, 1H), 2.88 (brs, 1H), 2.52 (m, 1H), 1.93 (m, 1H), 1.83 (s, 1H), 1.50-1.20 (m, 6H)

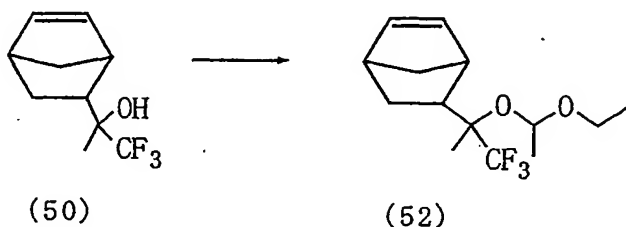
[式 (51) の化合物のスペクトルデータ]

15 MS  $m/e$  : 279 ( $M+1$ ), 263, 189, 167, 66

### 実施例 23

[5- [1-トリフルオロメチル-1- (1-エトキシエチルオキシ) エチル] ビシクロ [2. 2. 1] - 2-ヘプテンの製造]

20 下記式に従って、5- [1-トリフルオロメチル-1- (1-エトキシエチルオキシ) エチル] ビシクロ [2. 2. 1] - 2-ヘプテンを製造した。



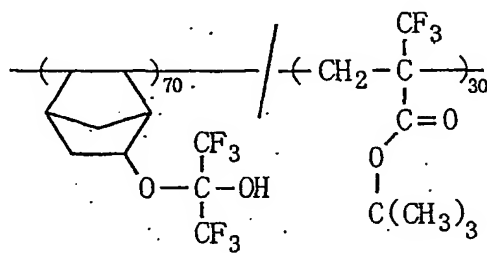
実施例 2 2 で得られた式 (50) で表される 5 - (1 - トリフルオロメチル - 1 - ヒドロキシエチル) ビシクロ [2. 2. 1] - 2 - ヘプテン (20 ミリモル) とエチルビニルエーテル (22 ミリモル) と塩化メチレン (50 ml) の混合液に、p - トルエンスルホン酸 (0.4 ミリモル) を加え、室温にて 5 時間攪拌した。反応混合液を炭酸水素ナトリウム水溶液で洗浄し、有機層を濃縮し、濃縮液をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付し、式 (52) で表される 5 - [1 - トリフルオロメチル - 1 - (1 - エトキシエチルオキシ) エチル] ビシクロ [2. 2. 1] - 2 - ヘプテンを得た (収率 87%)。

[スペクトルデータ]

MS  $m/e$  : 315 ( $M+1$ ), 225, 66

実施例 2 4

下記構造の重合体の合成。

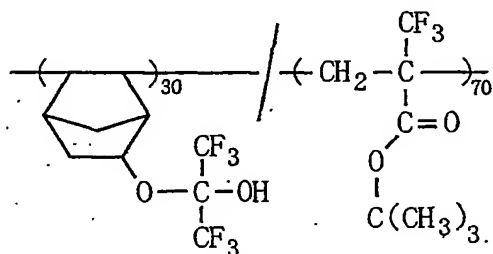


還流管を付けた 100 ml のナスフラスコに、前記式 (32) で表される 5 - [1, 1 - ビス (トリフルオロメチル) - 1 - ヒドロキシメチル] オキシビシクロ [2. 2. 1] - 2 - ヘプテン (21 ミリモル) と、t - ブチル 2 - トリフルオロメチルアクリレート (9 ミリモル) と、乾燥テトラヒドロフラン 2.5 ml を入れ、そこに AIBN (2, 2' - アゾビスイソブチロニトリル) 500 mg を加え、アルゴン雰囲気下、60 ~ 65 °C で 2 時間攪拌した。放冷した後、反応混合液をメタノール中に注ぎ、析出した沈殿を濾取し、さらに再沈殿精製を行うことにより

目的物を得た（収率 43 %）。この時の重合比を<sup>1</sup>H-NMR のシグナル比から求めたところ、構造式に示したように 70 : 30 であった。GPC 分析による重量平均分子量は 10700（ポリスチレン換算）であり、分散度（M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>）は 2.25 であった。

## 5 実施例 25

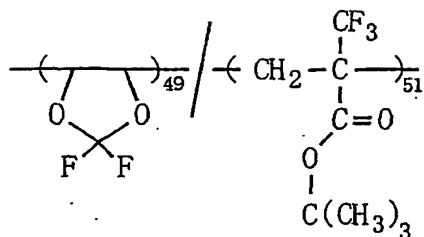
下記構造の重合体の合成。



還流管を付けた 100 ml のナスフラスコに、前記式 (32) で表される 5- [1, 1-ビス(トリフルオロメチル)-1-ヒドロキシメチル] オキシビシクロ [2: 2. 1] -2-ヘプテン (9 ミリモル) と、  
 15- テーブルチル 2-トリフルオロメチルアクリレート (21 ミリモル) と、乾燥テトラヒドロフラン 25 ml を入れ、そこに AIBN (2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル) 500 mg を加え、アルゴン雰囲気下、60 ~ 65 °C で 2 時間攪拌した。放冷した後、反応混合液をメタノール中に注ぎ、析出した沈殿を濾取し、さらに再沈殿精製を行うことにより  
 20- 目的物を得た（収率 53 %）。この時の重合比を<sup>1</sup>H-NMR のシグナル比から求めたところ、構造式に示すように 30 : 70 であった。GPC 分析による重量平均分子量は 11800（ポリスチレン換算）であった。

## 実施例 26

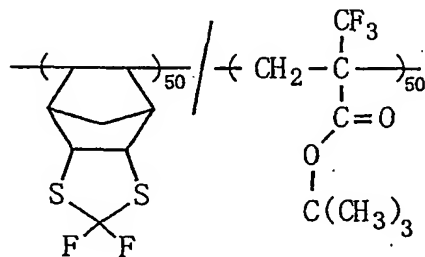
下記構造の重合体の合成。



還流管を付けた 100 ml のナスフラスコに、前記式 (39) で表される 2, 2-ジフルオロ-1, 3-ジオキソレン (15 ミリモル) と、  
 t-ブチル 2-トリフルオロメチルアクリレート (15 ミリモル) と、  
 乾燥テトラヒドロフラン 25 ml を入れ、そこに AIBN (2, 2'-  
 アゾビスイソブチロニトリル) 500 mg を加え、アルゴン雰囲気下、  
 60 ~ 65 °C で 2 時間攪拌した。放冷した後、反応混合液をメタノール  
 中に注ぎ、析出した沈殿を濾取し、さらに再沈殿精製を行うことにより  
 目的物を得た (収率 41%)。この時の重合比を <sup>1</sup>H-NMR のシグナ  
 ル比から求めたところ、構造式に示すように 49 : 51 であった。GP  
 C 分析による重量平均分子量は 9600 (ポリスチレン換算) であり、  
 分散度 (M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>) は 1.92 であった。

#### 実施例 27

下記構造の重合体の合成。

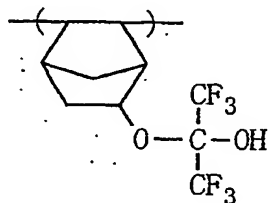


還流管を付けた 100 ml のナスフラスコに、前記式 (46) で表され  
 る 8, 8-ジフルオロ-7, 9-ジチアトリシクロ [4. 3. 0. 1<sup>2,5</sup>]-3-デセン (15 ミリモル) と、t-ブチル 2-トリフルオロ

メチルアクリレート（15ミリモル）と、乾燥テトラヒドロフラン25  
mlを入れ、そこにAIBN（2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル）500mgを加え、アルゴン雰囲気下、60～65℃で2時間攪拌し  
た。放冷した後、反応混合液をメタノール中に注ぎ、析出した沈殿を濾  
取し、さらに再沈殿精製を行うことにより目的物を得た（収率51%）。  
この時の重合比を<sup>1</sup>H-NMRのシグナル比から求めたところ、構造  
式に示すように50:50であった。GPC分析による重量平均分子量  
は9600（ポリスチレン換算）であり、分散度（M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>）は1.  
79であった。

#### 実施例 28

下記構造の重合体の合成。



還流管を付けた10.0mlのナスフラスコに、前記式（32）で表され  
る5-[1, 1-ビス（トリフルオロメチル）-1-ヒドロキシメチル]  
オキシビシクロ[2.2.1]-2-ヘプテン（30ミリモル）と、  
乾燥テトラヒドロフラン25mlを入れ、そこにAIBN（2, 2'-  
アゾビスイソブチロニトリル）500mgを加え、アルゴン雰囲気下、  
60～65℃で2時間攪拌した。放冷した後、反応混合液をメタノール  
中に注ぎ、析出した沈殿を濾取し、さらに再沈殿精製を行うことにより  
目的物を得た（収率51%）。

試験例（重合体を用いたレジストのパターニング評価）

下記の組成からなるレジスト（感光性樹脂組成物）を調製した。

（a）重合体（実施例1）：100重量部



(b.) トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート :

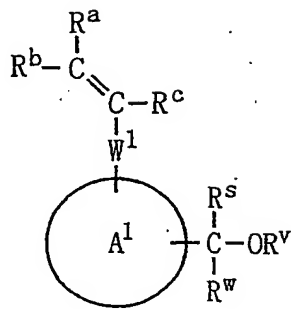
2 重量部

(c) 添加剤 (トリエタノールアミン) : 0. 1 重量部

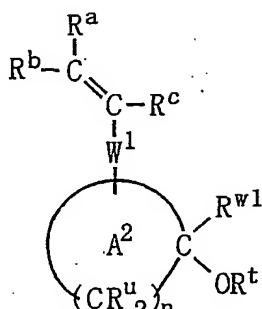
上記の (a)、(b) 及び (c) をプロピレングリコールモノメチル  
5 エーテルモノアセテート 2000 重量部に溶解した後、孔径 0. 1  $\mu\text{m}$   
のメンブレンフィルターを通して濾過し、レジストを調製した。4 イン  
チシリコン基板上に上記レジストをスピコート塗布し、ホットプレー  
ト上で 90  $^{\circ}\text{C}$  で 90 秒間乾燥することにより、膜厚 0. 4  $\mu\text{m}$  のレジス  
ト層を形成した。露光装置によりマスクを通して ArF エキシマレーザ  
10 ー光を照射した。その後、すぐに 110  $^{\circ}\text{C}$  で 90 秒間加熱処理し、2.  
38 重量% テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で 60 秒間浸  
漬法による現像を行い、続けて 60 秒間純水でリンス処理を行った。こ  
の結果、ポジ型のレジストパターンが得られた。このようにして 0. 2  
0  $\mu\text{m}$  ラインアンドスペースパターンが得られる露光量は 9 mJ / cm  
15 <sup>2</sup> であった。

## 請 求 の 範 囲

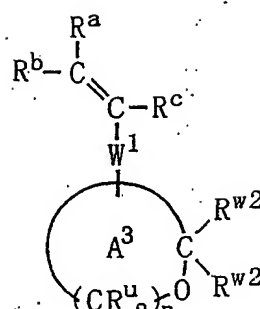
1. 下記式 (a)、(b) 又は (c)



(a)



(b)



(c)

(式中、 $A^1$ 、 $A^2$ 、 $A^3$ は環を示し、 $R^a$ 、 $R^b$ 、 $R^c$ 、 $R^u$ は、同一又は異なって、水素原子又は有機基を示す。 $R^s$ 、 $R^w$ 及び $R^v$ のうち少なくとも1つ、 $R^t$ 及び $R^{w1}$ のうち少なくとも1つ、2つの $R^{w2}$ のうち少なくとも1つは、それぞれ電子吸引基を示し、残りは水素原子又は有機基を示す。 $W^1$ は単結合又は連結基を示し、 $n$ は2～25の整数を示す。

$R^a$ 、 $R^b$ 、 $R^c$ 、 $R^s$ 、 $R^t$ 、 $R^u$ 、 $R^v$ 、 $R^w$ 、 $R^{w1}$ 、 $R^{w2}$ 、 $W^1$ 、 $A^1$ 環を構成する炭素原子、 $A^2$ 環を構成する炭素原子、 $A^3$ 環を構成する炭素原子は、それぞれ2以上が結合して環を形成していてもよい)

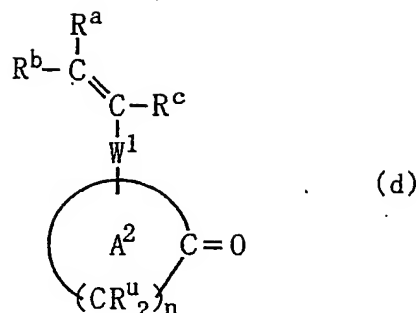
で表される電子吸引性基含有単量体。

2.  $R^s$ 、 $R^t$ 、 $R^v$ 、 $R^w$ 、 $R^{w1}$ 、 $R^{w2}$ における電子吸引性基がフッ素原子含有基である請求の範囲第1項記載の電子吸引性基含有単量体。

3. 環 $A^1$ 、環 $A^2$ 又は環 $A^3$ が、5～7員の炭素環又は含酸素複素環を少なくとも含む単環又は橋かけ環である請求の範囲第1項記載の電子吸引性基含有単量体。

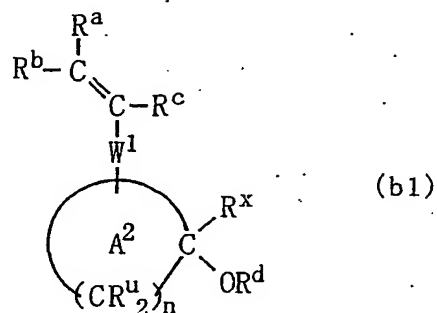
4. 環 $A^1$ 、環 $A^2$ 又は環 $A^3$ を含む炭素数7～15の橋かけ環骨格を有している請求の範囲第1項記載の電子吸引性基含有単量体。

5. 下記式 (d)



(式中、 $A^2$ は環を示し、 $R^a$ 、 $R^b$ 、 $R^c$ 及び $R^u$ は、同一又は異なって、水素原子又は有機基を示す。 $W^1$ は単結合又は連結基を示し、 $n$ は2～25の整数を示す。 $R^a$ 、 $R^b$ 、 $R^c$ 、 $R^u$ 、 $W^1$ 、 $A^2$ 環を構成する炭素原子は、それぞれ2以上が結合して環を形成していてもよい)

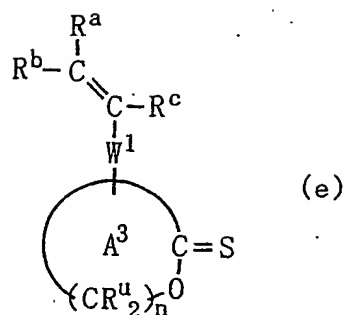
で表されるエチレン性二重結合を有する環状ケトンとフッ素試薬とを反応させるか、又は式(d)で表されるエチレン性二重結合を有する環状ケトンとフッ素試薬とを反応させた後、保護基導入反応に付して、下記式(b1)



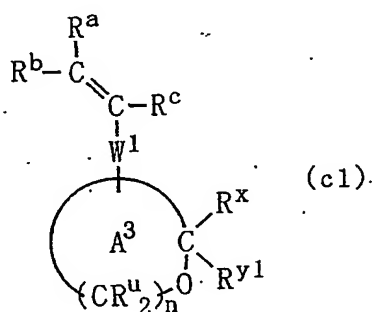
(式中、 $R^x$ はフッ素原子含有基を示し、 $R^d$ は水素原子、又はヒドロキシル基の保護基を示す。 $A^2$ 、 $R^a$ 、 $R^b$ 、 $R^c$ 、 $R^u$ 、 $W^1$ 、 $n$ は前記に同じ。 $R^a$ 、 $R^b$ 、 $R^c$ 、 $R^u$ 、 $W^1$ 、 $A^2$ 環を構成する炭素原子は、それぞれ2以上が結合して環を形成していてもよい)

で表されるエチレン性二重結合を有するフッ素原子含有単量体を得ることを特徴とする電子吸引性基含有単量体の製造法。

## 6. 下記式 (e)

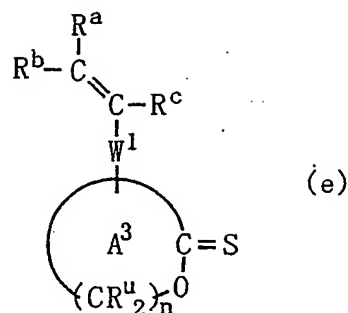


(式中、 $A^3$ は環を示し、 $R^a$ 、 $R^b$ 、 $R^c$ 及び $R^u$ は、同一又は異なつて、水素原子又は有機基を示す。 $W^1$ は単結合又は連結基を示し、 $n$ は2  
 10 ~ 25の整数を示す。 $R^a$ 、 $R^b$ 、 $R^c$ 、 $R^u$ 、 $W^1$ 、 $A^3$ 環を構成する炭素原子は、それぞれ2以上が結合して環を形成していてもよい)  
 で表されるエチレン性二重結合を有する環状チオエステルとフッ素試薬とを反応させて、下記式 (c1)



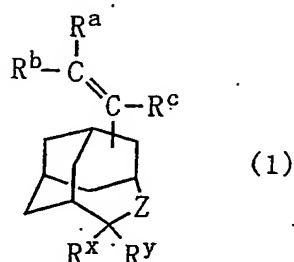
(式中、 $R^x$ 、 $R^{y1}$ はフッ素原子含有基を示す。 $A^3$ 、 $R^a$ 、 $R^b$ 、 $R^c$ 、 $R^u$ 、 $W^1$ 、 $n$ は前記に同じ。 $R^a$ 、 $R^b$ 、 $R^c$ 、 $R^u$ 、 $W^1$ 、 $A^3$ 環を構成する炭素原子は、それぞれ2以上が結合して環を形成していてもよい)  
 20 で表されるエチレン性二重結合を有するフッ素原子含有単量体を得ることを特徴とする電子吸引性基含有単量体の製造法。

## 7. 下記式 (e)



(式中、 $A^3$ は環を示し、 $R^a$ 、 $R^b$ 、 $R^c$ 及び $R^d$ は、同一又は異なって、水素原子又は有機基を示す。 $W^1$ は単結合又は連結基を示し、 $n$ は2～25の整数を示す。 $R^a$ 、 $R^b$ 、 $R^c$ 、 $R^d$ 、 $W^1$ 、 $A^3$ 環を構成する炭素原子は、それぞれ2以上が結合して環を形成していてもよい)で表される環状チオエステル骨格を有する単量体。

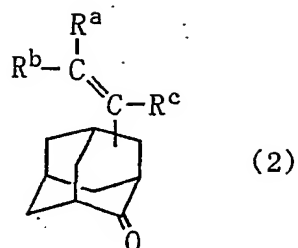
8. 下記式 (1)



(式中、 $R^*$ 、 $R^b$ 及び $R^c$ は、同一又は異なって、水素原子又は有機基を示す。 $R^a$ 及び $R^b$ は互いに結合して、隣接する炭素原子と共に環を形成してもよい。 $Z$ は単結合又は酸素原子を示す。 $Z$ が単結合のとき、 $R^*$ はフッ素原子含有基を示し、 $R^c$ は $-OR^d$ 基を示す。 $R^d$ は水素原子、又はヒドロキシル基の保護基を示す。 $Z$ が酸素原子のとき、 $R^*$ 及び $R^c$ はフッ素原子含有基を示す。式中の環を構成する炭素原子は置換基を有していてもよい)

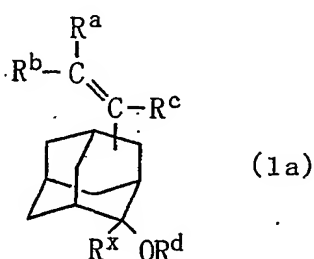
で表される請求の範囲第1項記載の電子吸引性基含有単量体。

9. 下記式 (2)



(式中、 $R^a$ 、 $R^b$ 及び $R^c$ は、同一又は異なつて、水素原子又は有機基を示す。 $R^a$ 及び $R^b$ は互いに結合して、隣接する炭素原子と共に環を形成してもよい。式中の環を構成する炭素原子は置換基を有していてもよい)

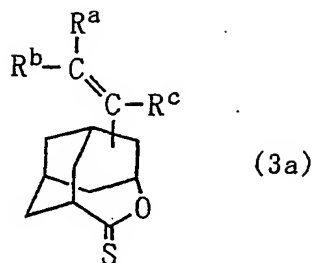
10 で表されるエチレン性二重結合を有するアダマンタノン誘導体とフッ素試薬とを反応させるか、又は式(2)で表されるエチレン性二重結合を有するアダマンタノン誘導体とフッ素試薬とを反応させた後、保護基導入反応に付して、下記式(1a)



20 (式中、 $R^a$ 、 $R^b$ 及び $R^c$ は前記に同じ。 $R^d$ は水素原子、又はヒドロキシル基の保護基を示す。 $R^x$ はフッ素原子含有基を示す。式中の環を構成する炭素原子は置換基を有していてもよい)

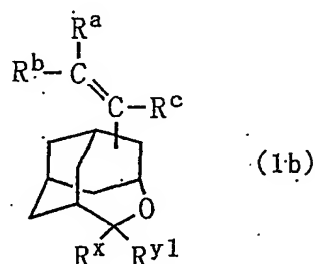
で表されるエチレン性二重結合を有するフッ素原子含有アダマンタン誘導体を得ることを特徴とする電子吸引性基含有単量体の製造法。

10. 下記式(3a)



(式中、 $R^a$ 、 $R^b$ 及び $R^c$ は、同一又は異なって、水素原子又は有機基を示す。 $R^a$ 及び $R^b$ は互いに結合して、隣接する炭素原子と共に環を形成してもよい。式中の環を構成する炭素原子は置換基を有していてもよい)

で表されるエチレン性二重結合を有する3-オキサトリシクロ[4.3.1.1<sup>4,8</sup>]ウンデカン-2-チオン誘導体とフッ素試薬とを反応させて、下記式(1b)

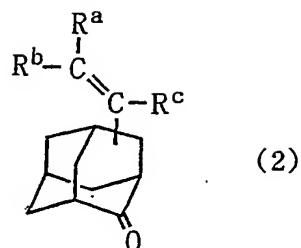


(式中、 $R^a$ 、 $R^b$ 及び $R^c$ は前記に同じ。 $R^x$ 及び $R^{y1}$ はフッ素原子含有基を示す。式中の環を構成する炭素原子は置換基を有していてもよい)

で表されるエチレン性二重結合を有するフッ素原子含有3-オキサトリシクロ[4.3.1.1<sup>4,8</sup>]ウンデカン誘導体を得ることを特徴とする電子吸引性基含有単量体の製造法。

11. 下記式(2)

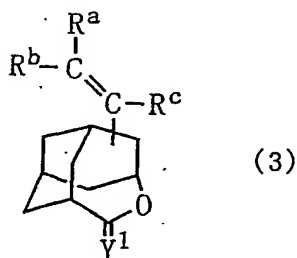
106



(式中、 $R^a$ 、 $R^b$ 及び $R^c$ は、同一又は異なって、水素原子又は有機基を示す。 $R^a$ 及び $R^b$ は互いに結合して、隣接する炭素原子と共に環を形成してもよい。式中の環を構成する炭素原子は置換基を有していてもよい)

10 で表されるエチレン性二重結合を有するアダマンタノン誘導体。

1 2...下記式 (3)

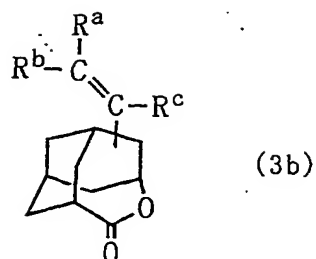


(式中、 $Y^1$ は酸素原子又は硫黄原子を示す。 $R^a$ 、 $R^b$ 及び $R^c$ は、同一又は異なって、水素原子又は有機基を示す。 $R^a$ 及び $R^b$ は互いに結合して、隣接する炭素原子と共に環を形成してもよい。式中の環を構成する炭素原子は置換基を有していてもよい)

20 で表されるエチレン性二重結合を有する3-オキサトリシクロ[4.3.1.1<sup>4,8</sup>]ウンデカン誘導体。

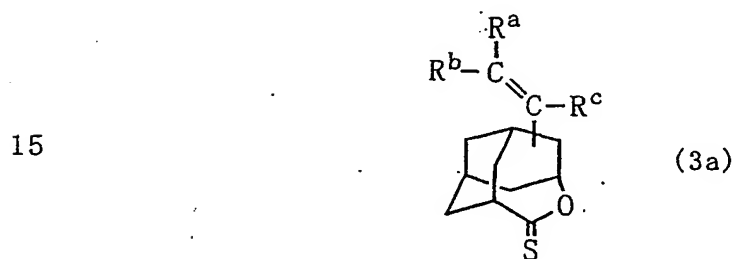
1 3. 下記式 (3b)





(式中、 $R^a$ 、 $R^b$ 及び $R^c$ は、同一又は異なって、水素原子又は有機基を示す。 $R^a$ 及び $R^b$ は互いに結合して、隣接する炭素原子と共に環を形成してもよい。式中の環を構成する炭素原子は置換基を有していてもよい)。

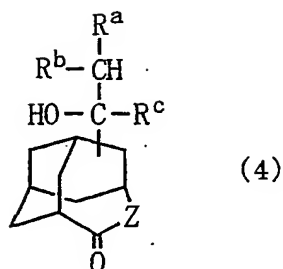
- 10 で表されるエチレン性二重結合を有する 3-オキサトリシクロ [4. 3. 1. 1<sup>4,8</sup>] ウンデカン-2-オン誘導体を硫黄化剤と反応させて、下記式 (3a)



(式中、 $R^a$ 、 $R^b$ 及び $R^c$ は前記に同じ。式中の環を構成する炭素原子は置換基を有していてもよい)

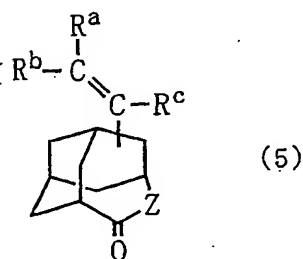
- 20 で表されるエチレン性二重結合を有する 3-オキサトリシクロ [4. 3. 1. 1<sup>4,8</sup>] ウンデカン-2-チオン誘導体を得ることを特徴とする 3-オキサトリシクロ [4. 3. 1. 1<sup>4,8</sup>] ウンデカン-2-チオン誘導体の製造法。

14. 下記式 (4)



(式中、 $R^a$ 、 $R^b$ 及び $R^c$ は、同一又は異なって、水素原子又は有機基を示す。 $R^a$ 及び $R^b$ は互いに結合して、隣接する炭素原子と共に環を形成してもよい。 $Z$ は単結合又は酸素原子を示す。式中の環を構成する炭素原子は置換基を有していてもよい)

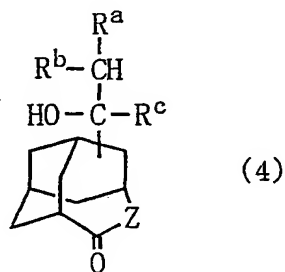
10 で表されるヒドロキシアルキル基含有橋かけ環式化合物を脱水反応に付して、下記式(5)



(式中、 $R^a$ 、 $R^b$ 及び $R^c$ は前記に同じ。 $Z$ は単結合又は酸素原子を示す。式中の環を構成する炭素原子は置換基を有していてもよい)

20 で表されるエチレン性二重結合を有する橋かけ環式化合物を得ることを特徴とするエチレン性二重結合を有する橋かけ環式化合物の製造法。

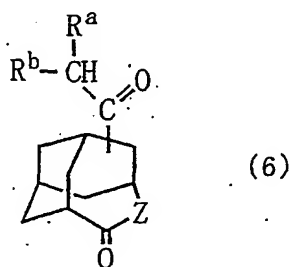
15. 下記式(4)



(式中、 $R^a$ 、 $R^b$ 及び $R^c$ は、同一又は異なって、水素原子又は有機基を示す。 $R^a$ 及び $R^b$ は互いに結合して、隣接する炭素原子と共に環を形成してもよい。 $Z$ は単結合又は酸素原子を示す。式中の環を構成する炭素原子は置換基を有していてもよい)

5 で表されるヒドロキシアルキル基含有橋かけ環式化合物。

16. 下記式(6)



10

(式中、 $R^a$ 及び $R^b$ は、同一又は異なって、水素原子又は有機基を示す。 $R^a$ 及び $R^b$ は互いに結合して、隣接する炭素原子と共に環を形成してもよい。 $Z$ は単結合又は酸素原子を示す。式中の環を構成する炭素原子は置換基を有していてもよい)

15

で表されるアシル基含有橋かけ環式化合物を、還元するか、又は下記式(9)



(式中、 $R^{c1}$ は有機基を示し、 $M$ は配位子を有していてもよい金属原子、又は下記式(10)

20

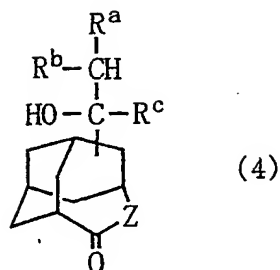


( $X^1$ はハロゲン原子を示す)

で表される基を示す)

で表される有機金属化合物とを反応させて、下記式(4)

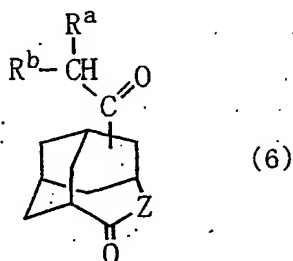
25



(式中、 $R^c$ は水素原子又は有機基を示す。 $R^a$ 、 $R^b$ 、 $Z$ は前記に同じ。  
 式中の環を構成する炭素原子は置換基を有していてもよい)

で表されるヒドロキシアルキル基含有橋かけ環式化合物を得ることを特徴とするヒドロキシアルキル基含有橋かけ環式化合物の製造法。

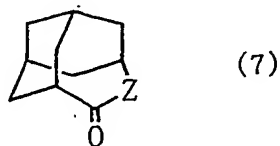
10 17. 下記式(6)



(式中、 $R^a$ 及び $R^b$ は、同一又は異なって、水素原子又は有機基を示す。  
 $R^a$ 及び $R^b$ は互いに結合して、隣接する炭素原子と共に環を形成してもよい。  
 $Z$ は単結合又は酸素原子を示す。式中の環を構成する炭素原子は置換基を有していてもよい)

20 で表されるアシル基含有橋かけ環式化合物。

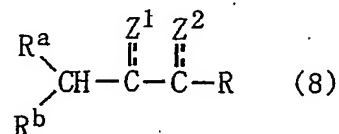
18. 下記式(7)



(式中、 $Z$ は単結合又は酸素原子を示す。式中の環を構成する炭素原子は置換基を有していてもよい。但し、少なくとも1つの炭素原子には水

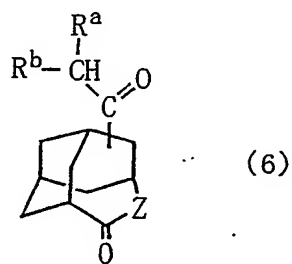
素原子が結合している)

で表される橋かけ環式化合物と、(A) 下記式 (8)



(式中、 $R^a$ 、 $R^b$ 及び $R$ は、同一又は異なって、水素原子又は有機基を示す。 $R^a$ 及び $R^b$ は互いに結合して、隣接する炭素原子と共に環を形成してもよい。 $Z^1$ 及び $Z^2$ は、同一又は異なって、酸素原子又はヒドロキシル基を示す)

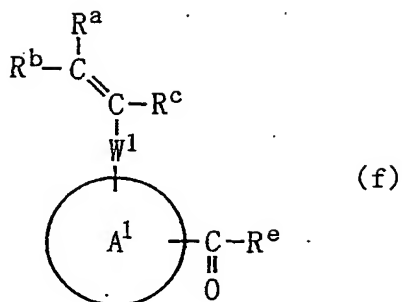
10 で表される 1, 2-ジカルボニル化合物又はそのヒドロキシ還元体、(B) 酸素、及び (C) (c1) 金属化合物及び (c2) N-ヒドロキシ又は N-オキシ環状イミド化合物から選択された少なくとも 1 種の化合物とで構成されるアシル化剤とを反応させて、下記式 (6)



(式中、R<sup>a</sup>及びR<sup>b</sup>は、同一又は異なって、水素原子又は有機基を示す。R<sup>a</sup>及びR<sup>b</sup>は互いに結合して、隣接する炭素原子と共に環を形成してもよい。Zは単結合又は酸素原子を示す。式中の環を構成する炭素原子は置換基を有していてもよい)

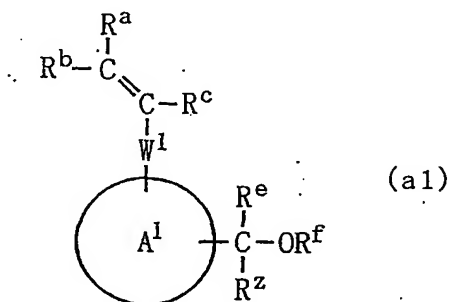
で表されるアシル基含有橋かけ環式化合物を得ることを特徴とするアシル基含有橋かけ環式化合物の製造法。

19. 下記式 (f)



(式中、 $A^1$ は環を示し、 $R^a$ 、 $R^b$ 、 $R^c$ 及び $R^e$ は、同一又は異なって、水素原子又は有機基を示す。 $W^1$ は単結合又は連結基を示す。 $R^a$ 、 $R^b$ 、 $R^c$ 、 $R^e$ 、 $W^1$ 、 $A^1$ 環を構成する炭素原子は、それぞれ2以上が結合して環を形成していてもよい)

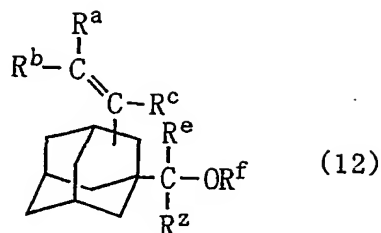
で表されるエチレン性二重結合を有するアシル基含有環式化合物とフッ素試薬とを反応させるか、又は式(f)で表されるエチレン性二重結合を有するアシル基含有環式化合物とフッ素試薬とを反応させた後、保護基導入反応に付して、下記式(a1)



(式中、 $R^z$ はフッ素原子含有基を示し、 $R^f$ は水素原子、又はヒドロキシ基の保護基を示す。 $A^1$ 、 $R^a$ 、 $R^b$ 、 $R^c$ 、 $R^e$ 、 $W^1$ は前記に同じ。 $R^a$ 、 $R^b$ 、 $R^c$ 、 $R^e$ 、 $W^1$ 、 $A^1$ 環を構成する炭素原子は、それぞれ2以上が結合して環を形成していてもよい)

で表されるエチレン性二重結合を有するフッ素原子含有単量体を得ることを特徴とする電子吸引性基含有単量体の製造法。

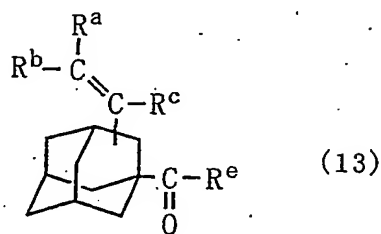
20. 下記式 (12)



(式中、 $R^a$ 、 $R^b$ 、 $R^c$ 及び $R^d$ は、同一又は異なって、水素原子又は有機基を示す。 $R^a$ 及び $R^b$ は互いに結合して、隣接する炭素原子と共に環を形成してもよい。 $R^c$ は水素原子、又はヒドロキシル基の保護基を示す。 $R^d$ はフッ素原子含有基を示す。式中の環を構成する炭素原子は置換基を有していてもよい)

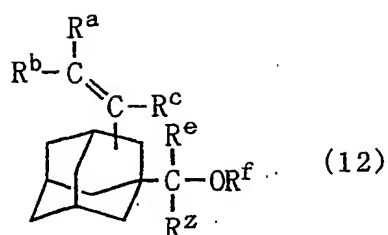
で表される請求の範囲第1項記載の電子吸引性基含有単量体。

21. 下記式 (13)



(式中、 $R^a$ 、 $R^b$ 、 $R^c$ 及び $R^d$ は、同一又は異なって、水素原子又は有機基を示す。 $R^a$ 及び $R^b$ は互いに結合して、隣接する炭素原子と共に環を形成してもよい。式中の環を構成する炭素原子は置換基を有していてもよい)

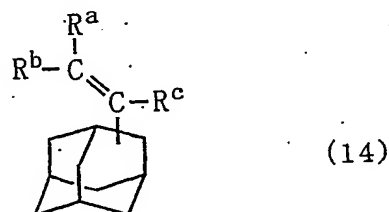
で表されるエチレン性二重結合を有するアシルアダマンタン誘導体とフッ素試薬とを反応させるか、又は式(13)で表されるエチレン性二重結合を有するアシルアダマンタン誘導体とフッ素試薬とを反応させた後、保護基導入反応に付して、下記式(12)



(式中、 $R^a$ 、 $R^b$ 、 $R^c$ 及び $R^z$ は前記に同じ。 $R^f$ は水素原子、又はヒドロキシル基の保護基を示す。 $R^e$ はフッ素原子含有基を示す。式中の環を構成する炭素原子は置換基を有していてもよい)

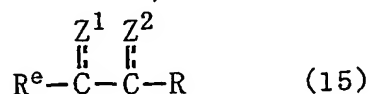
で表されるエチレン性二重結合を有するフッ素原子含有アダマンタン誘導体を得ることを特徴とする電子吸引性基含有単量体の製造法。

22. 下記式 (14)



(式中、 $R^a$ 、 $R^b$ 及び $R^c$ は、同一又は異なって、水素原子又は有機基を示す。 $R^a$ 及び $R^b$ は互いに結合して、隣接する炭素原子と共に環を形成してもよい。式中の環を構成する炭素原子は置換基を有していてもよい)

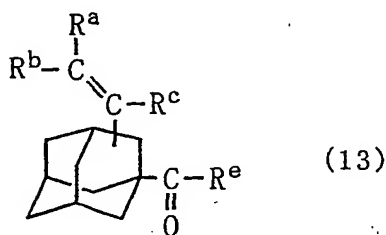
で表されるエチレン性二重結合を有するアダマンタン誘導体と、(A1) 下記式 (15)



(式中、 $R^e$ 及び $R$ は、同一又は異なって、水素原子又は有機基を示す。 $Z^1$ 及び $Z^2$ は、同一又は異なって、酸素原子又はヒドロキシル基を示す)



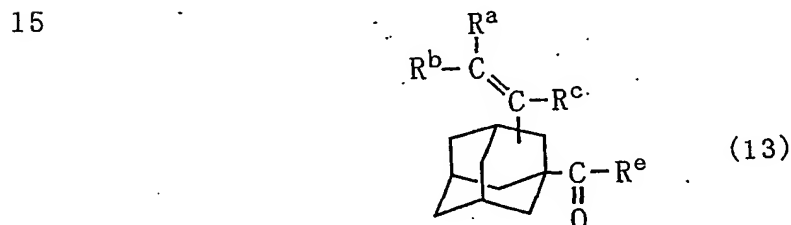
で表される 1, 2-ジカルボニル化合物又はそのヒドロキシ還元体、(B) 酸素、及び (C) (c1) 金属化合物及び (c2) N-ヒドロキシ又は N-オキシ環状イミド化合物から選択された少なくとも 1 種の化合物とで構成されるアシル化剤とを反応させて、下記式 (13)



10 (式中、 $R^a$ 、 $R^b$ 、 $R^c$ 及び $R^e$ は前記に同じ。式中の環を構成する炭素原子は置換基を有していてもよい)

で表されるエチレン性二重結合を有するアシルアダマンタン誘導体を得ることを特徴とするアシル基含有橋かけ環式化合物の製造法。

23. 下記式 (13)

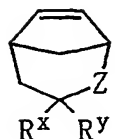


20 (式中、 $R^a$ 、 $R^b$ 、 $R^c$ 及び $R^e$ は、同一又は異なって、水素原子又は有機基を示す。 $R^c$ 及び $R^b$ は互いに結合して、隣接する炭素原子と共に環を形成してもよい。式中の環を構成する炭素原子は置換基を有していてもよい)

で表されるエチレン性二重結合を有するアシルアダマンタン誘導体。

24. 下記式 (16)

116

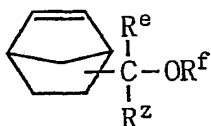


(16)

(式中、Zは単結合又は酸素原子を示す。Zが単結合のとき、R<sup>x</sup>はフッ素原子含有基を示し、R<sup>y</sup>は—OR<sup>d</sup>基を示す。R<sup>d</sup>は水素原子、又はヒドロキシル基の保護基を示す。Zが酸素原子のとき、R<sup>x</sup>及びR<sup>y</sup>はフッ素原子含有基を示す。式中の環を構成する炭素原子は置換基を有していてもよい)

で表される請求の範囲第1項記載の電子吸引性基含有単量体。

25. 下記式 (17)

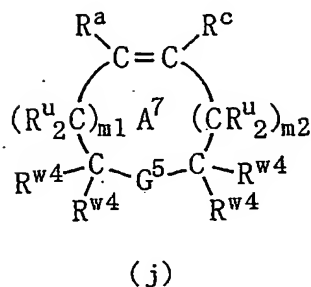
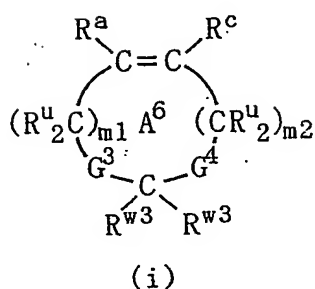
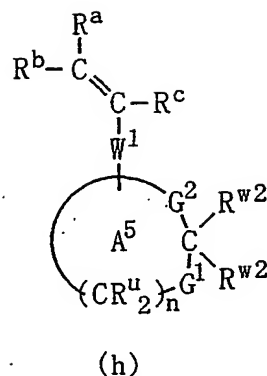
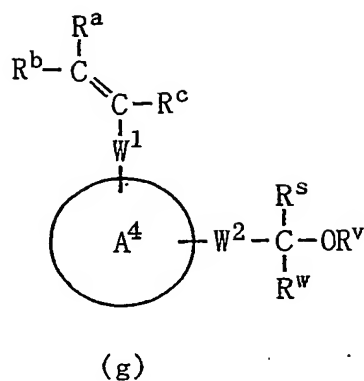


(17)

(式中、R<sup>e</sup>は水素原子又は有機基を示す。R<sup>f</sup>は水素原子、又はヒドロキシル基の保護基を示す。R<sup>z</sup>はフッ素原子含有基を示す。式中の環を構成する炭素原子は置換基を有していてもよい)

で表される請求の範囲第1項記載の電子吸引性基含有単量体。

26. 下記式 (g)、(h)、(i) 又は (j)



(式中、 $A^4$ 、 $A^5$ 、 $A^6$ 、 $A^7$ は環を示し、 $R^a$ 、 $R^b$ 、 $R^c$ 、 $R^u$ は、同一又は異なって、水素原子又は有機基を示す。式 (g) における  $R^s$ 、 $R^w$  及び  $R^v$  のうち少なくとも 1 つ、式 (h) における 2 つの  $R^{w2}$  のうち少なくとも 1 つ、式 (i) における 2 つの  $R^{w3}$  のうち少なくとも 1 つ、式 (j) における 4 つの  $R^{w4}$  のうち少なくとも 1 つは、それぞれ電子吸引基を示し、残りは水素原子又は有機基を示す。 $W^1$  は単結合又は連結基を示し、 $W^2$  は連結基を示す。 $n$  は 2 ～ 25 の整数を示し、 $m1$  及び  $m2$  はそれぞれ 0 ～ 2 の整数を示す。 $G^1$ 、 $G^3$ 、 $G^4$ 、 $G^5$  はそれぞれヘテロ原子からなる連結基を示し、 $G^2$  は単結合又はヘテロ原子からなる連結基を示す。但し、 $G^1$  が酸素原子の場合は  $G^2$  はヘテロ原子からなる連結基である。 $R^a$ 、 $R^b$ 、 $R^c$ 、 $R^s$ 、 $R^u$ 、 $R^v$ 、 $R^w$ 、 $R^{w2}$ 、 $R^{w3}$ 、 $R^{w4}$ 、 $W^1$ 、 $W^2$ 、 $A^4$  環を構成する炭素原子、 $A^5$  環を構成する炭素原子、 $A^6$  環を構成する炭素原子、 $A^7$  環を構成する炭素原子は、それぞれ 2 以上が結合して環を形成していてもよい)

で表される電子吸引性基含有単量体。

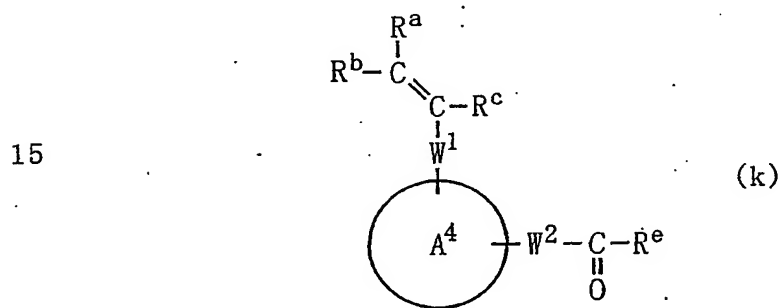
27.  $R^*$ 、 $R^v$ 、 $R^w$ 、 $R^{w2}$ 、 $R^{w3}$ 、 $R^{w4}$ における電子吸引性基がフッ素原子含有基である請求の範囲第26項記載の電子吸引性基含有単量体。

5 28. 環 $A^4$ 又は環 $A^5$ が、5～7員の炭素環、5～7員の含酸素複素環又は5～7員の含硫黄複素環を少なくとも含む単環又は橋かけ環である請求の範囲第26項記載の電子吸引性基含有単量体。

29. 環 $A^4$ 又は環 $A^5$ を含む炭素数7～1.5の橋かけ環骨格を有している請求の範囲第26項記載の電子吸引性基含有単量体。

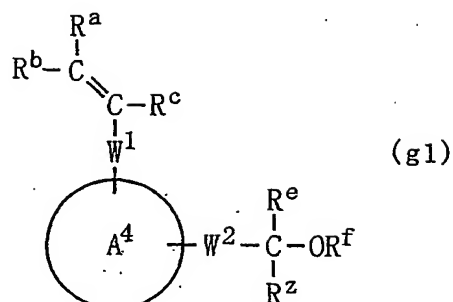
10 30. 環 $A^6$ 又は環 $A^7$ が、5～6員の含酸素複素環又は5～6員の含硫黄複素環である請求の範囲第26項記載の電子吸引性基含有単量体。

31. 下記式(k)



20 (式中、 $A^4$ は環を示し、 $R^*$ 、 $R^b$ 、 $R^c$ 及び $R^e$ は、同一又は異なって、水素原子又は有機基を示す。 $W^1$ は単結合又は連結基を示し、 $W^2$ は連結基を示す。 $R^*$ 、 $R^b$ 、 $R^c$ 、 $R^e$ 、 $W^1$ 、 $W^2$ 、 $A^4$ 環を構成する炭素原子は、それぞれ2以上が結合して環を形成していてもよい)。

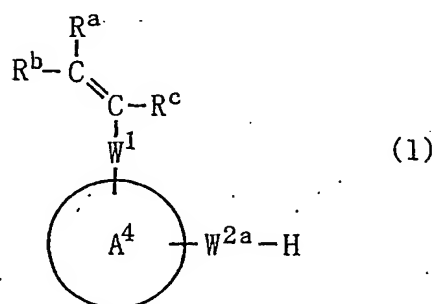
25 で表されるエチレン性二重結合を有するアシル基含有環式化合物とフッ素試薬とを反応させるか、又は式(k)で表されるエチレン性二重結合を有するアシル基含有環式化合物とフッ素試薬とを反応させた後、保護基導入反応に付して、下記式(g1)



(式中、 $R^z$ はフッ素原子含有基を示し、 $R^f$ は水素原子、又はヒドロキシル基の保護基を示す。 $A^4$ 、 $R^a$ 、 $R^b$ 、 $R^c$ 、 $R^e$ 、 $W^1$ 、 $W^2$ は前記に同じ。 $R^a$ 、 $R^b$ 、 $R^c$ 、 $R^e$ 、 $W^1$ 、 $W^2$ 、 $A^4$ 環を構成する炭素原子は、それぞれ2以上が結合して環を形成していてもよい)

で表されるエチレン性二重結合を有するフッ素原子含有単量体を得ることを特徴とする電子吸引性基含有単量体の製造法。

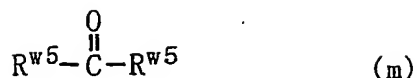
### 3 2. 下記式(1)



(式中、 $A^4$ は環を示し、 $R^a$ 、 $R^b$ 及び $R^c$ は、同一又は異なって、水素原子又は有機基を示す。 $W^1$ は単結合又は連結基を示し、 $W^{2a}$ は酸素原子又は硫黄原子を示す。 $R^a$ 、 $R^b$ 、 $R^c$ 、 $W^1$ 、 $A^4$ 環を構成する炭素原子は、それぞれ2以上が結合して環を形成していてもよい)

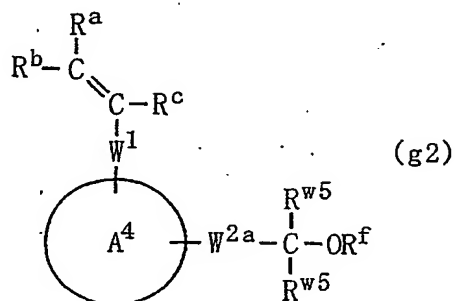
で表されるエチレン性二重結合を有するヒドロキシル基又はメルカプト基含有環式化合物と、下記式(m)

120



(式中、 $\text{R}^{\text{w}5}$ はフッ素原子含有基を示す)

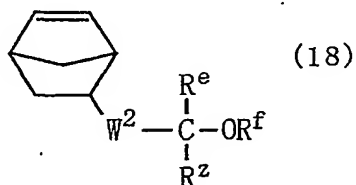
5 (1) で表されるエチレン性二重結合を有するヒドロキシル基又はメル  
カプト基含有環式化合物と式 (m) で表されるフッ素原子含有カルボニ  
ル化合物とを反応させた後、保護基導入反応に付して、下記式 (g2)



15 (式中、 $\text{R}^{\text{f}}$ は水素原子、又はヒドロキシル基の保護基を示す。 $\text{A}^4$ 、 $\text{R}^{\text{a}}$ 、 $\text{R}^{\text{b}}$ 、 $\text{R}^{\text{c}}$ 、 $\text{R}^{\text{w}5}$ 、 $\text{W}^1$ 、 $\text{W}^2\text{a}$ は前記に同じ。 $\text{R}^{\text{a}}$ 、 $\text{R}^{\text{b}}$ 、 $\text{R}^{\text{c}}$ 、 $\text{W}^1$ 、 $\text{A}^4$ 環を構成する炭素原子は、それぞれ2以上が結合して環を形成していてもよい)

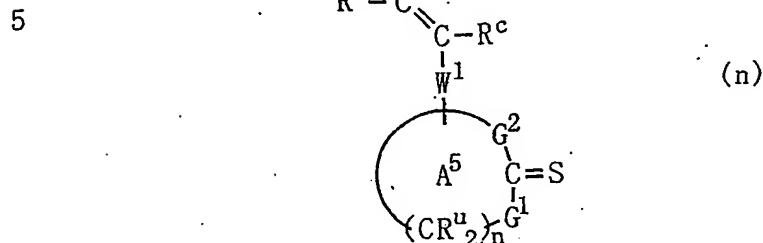
で表されるエチレン性二重結合を有するフッ素原子含有単量体を得ることを特徴とする電子吸引性基含有単量体の製造法。

20 33. 下記式 (18)



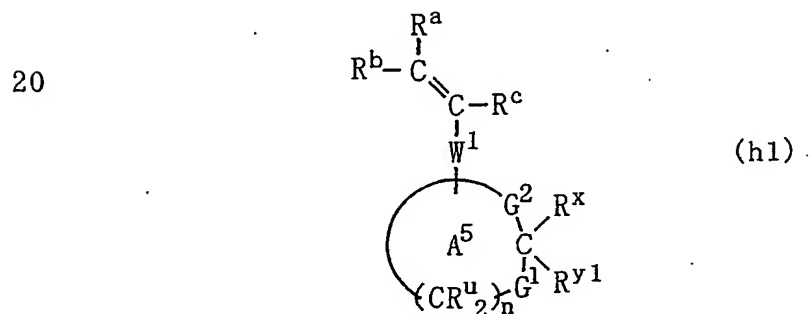
25 (式中、 $\text{R}^{\text{e}}$ は水素原子又は有機基を示す。 $\text{W}^2$ は連結基を示す。 $\text{R}^{\text{f}}$ は水素原子、又はヒドロキシル基の保護基を示す。 $\text{R}^{\text{z}}$ はフッ素原子含有

34. 下記式 (n)



10 (式中、 $A^5$ は環を示し、 $R^a$ 、 $R^b$ 、 $R^c$ 及び $R^d$ は、同一又は異なって、水素原子又は有機基を示す。 $W^1$ は単結合又は連結基を示し、 $n$ は2  
~25の整数を示す。 $G^1$ はヘテロ原子からなる連結基を示し、 $G^2$ は単  
結合又はヘテロ原子からなる連結基を示す。但し、 $G^1$ が酸素原子の場合  
15  $G^2$ はヘテロ原子からなる連結基である。 $R^a$ 、 $R^b$ 、 $R^c$ 、 $R^d$ 、 $W^1$   
、 $A^5$ 環を構成する炭素原子は、それぞれ2以上が結合して環を形成し  
ていてもよい)

で表されるエチレン性二重結合を有するチオカルボニル基含有環式化合物とフッ素試薬とを反応させて、下記式 (h1)

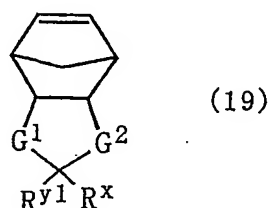


25 (式中、 $R^x$ 、 $R^{y1}$ はフッ素原子含有基を示す。 $A^5$ 、 $R^a$ 、 $R^b$ 、 $R^c$ 、 $R^u$ 、 $W^1$ 、 $n$ 、 $G^1$ 、 $G^2$ は前記に同じ。 $R^a$ 、 $R^b$ 、 $R^c$ 、 $R^u$ 、 $W^1$ 、 $A^5$

環を構成する炭素原子は、それぞれ2以上が結合して環を形成していてもよい)

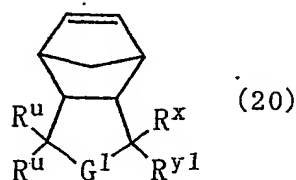
で表されるエチレン性二重結合を有するフッ素原子含有単量体を得ることを特徴とする電子吸引性基含有単量体の製造法。

5 35. 下記式 (19)



- 10 (式中、 $R^*$ 、 $R^{y1}$ はフッ素原子含有基を示す。 $G^1$ はヘテロ原子からなる連結基を示し、 $G^2$ は単結合又はヘテロ原子からなる連結基を示す。但し、 $G^1$ が酸素原子の場合は $G^2$ はヘテロ原子からなる連結基である。式中の環を構成する炭素原子は置換基を有していてもよい) で表される請求の範囲第26項記載の電子吸引性基含有単量体。

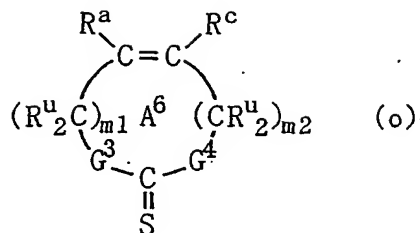
15 36. 下記式 (20)



- 20 (式中、 $R^*$ 、 $R^{y1}$ はフッ素原子含有基を示し、 $R^u$ は水素原子又は有機基を示す。 $G^1$ はヘテロ原子からなる連結基を示す。式中の環を構成する炭素原子は置換基を有していてもよい) で表される請求の範囲第1項又は第26項記載の電子吸引性基含有単量体。

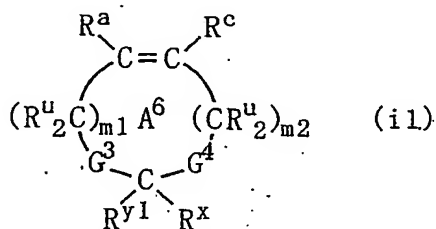
25 37. 下記式 (o)





(式中、 $A^6$ は環を示し、 $R^a$ 、 $R^c$ 及び $R^u$ は、同一又は異なって、水素原子又は有機基を示す。 $m1$ 及び $m2$ はそれぞれ0～2の整数を示す。 $G^3$ 、 $G^4$ はそれぞれヘテロ原子からなる連結基を示す。 $R^a$ 、 $R^c$ 、 $R^u$ 、 $A^6$ 環を構成する炭素原子は、それぞれ2以上が結合して環を形成していてもよい)

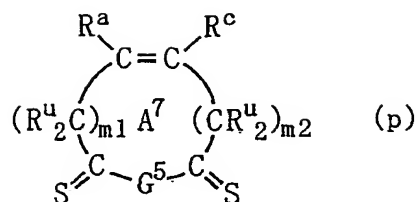
で表されるエチレン性二重結合を有するチオカルボニル基含有環式化合物とフッ素試薬とを反応させて、下記式 (i1)



(式中、 $R^x$ 、 $R^{y1}$ はフッ素原子含有基を示す。 $A^6$ 、 $R^a$ 、 $R^c$ 、 $R^u$ 、 $m1$ 、 $m2$ 、 $G^3$ 、 $G^4$ は前記に同じ。 $R^a$ 、 $R^c$ 、 $R^u$ 、 $A^6$ 環を構成する炭素原子は、それぞれ2以上が結合して環を形成していてもよい)

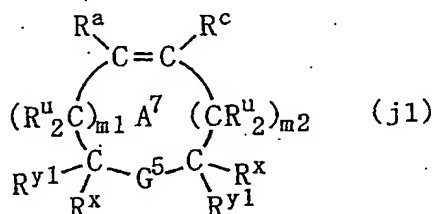
で表されるエチレン性二重結合を有するフッ素原子含有単量体を得ることを特徴とする電子吸引性基含有単量体の製造法。

38. 下記式 (p)



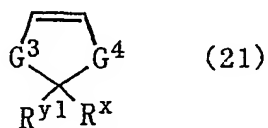
5 (式中、A'は環を示し、R<sup>a</sup>、R<sup>b</sup>及びR<sup>c</sup>は、同一又は異なって、水素原子又は有機基を示す。m1及びm2はそれぞれ0～2の整数を示す。G<sup>5</sup>はヘテロ原子からなる連結基を示す。R<sup>a</sup>、R<sup>b</sup>、R<sup>c</sup>、A'環を構成する炭素原子は、それぞれ2以上が結合して環を形成していてもよい)

10 で表されるエチレン性二重結合を有するチオカルボニル基含有環式化合物とフッ素試薬とを反応させて、下記式(j1)



15 (式中、 $R^*$ 、 $R^{*1}$ はフッ素原子含有基を示す。 $A^7$ 、 $R^a$ 、 $R^c$ 、 $R^u$ 、 $m1$ 、 $m2$ 、 $G^6$ は前記に同じ。 $R^a$ 、 $R^c$ 、 $R^u$ 、 $A^7$ 環を構成する炭素原子は、それぞれ2以上が結合して環を形成していてもよい)で表されるエチレン性二重結合を有するフッ素原子含有単量体を得ることを特徴とする電子吸引性基含有単量体の製造法。

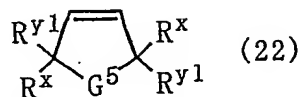
39. 下記式 (21)



(式中、R<sup>\*</sup>、R<sup>'1</sup>はフッ素原子含有基を示す。G<sup>3</sup>、G<sup>4</sup>はそれぞれヘテロ原子からなる連結基を示す。式中の環を構成する炭素原子は置換基を有していてもよい)

で表される請求の範囲第26項記載の電子吸引性基含有単量体。

40. 下記式 (22)

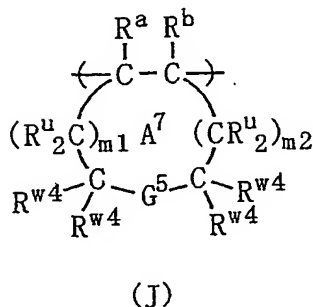
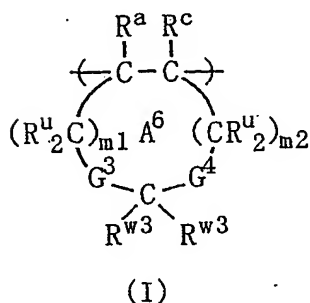
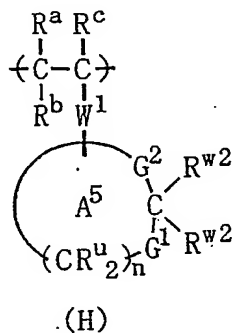
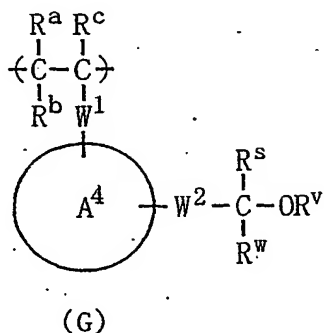


- 5 (式中、 $\text{R}^{\text{x}}$ 、 $\text{R}^{\text{y1}}$ はフッ素原子含有基を示す。 $\text{G}^5$ はヘテロ原子からなる連結基を示す。式中の環を構成する炭素原子は置換基を有していてもよい)

で表される請求の範囲第26項記載の電子吸引性基含有単量体。

41. 下記式 (G)、(H)、(I) 又は (J) で表される繰り返し

- 10 単位の少なくとも1種を含むフォトレジスト用高分子化合物。



(式中、 $\text{A}^4$ 、 $\text{A}^5$ 、 $\text{A}^6$ 、 $\text{A}^7$ は環を示し、 $\text{R}^{\text{a}}$ 、 $\text{R}^{\text{b}}$ 、 $\text{R}^{\text{c}}$ 、 $\text{R}^{\text{u}}$ は、同一又は異なって、水素原子又は有機基を示す。式 (G) における  $\text{R}^{\text{s}}$ 、 $\text{R}^{\text{w}}$  及び  $\text{R}^{\text{v}}$  のうち少なくとも1つ、式 (H) における2つの  $\text{R}^{\text{w2}}$  のうち少なくとも1つ、式 (I) における2つの  $\text{R}^{\text{w3}}$  のうち少なくとも1つ、式 (J) における4つの  $\text{R}^{\text{w4}}$  のうち少なくとも1つは、それぞれ電子吸引

性基を示し、残りは水素原子又は有機基を示す。 $W^1$ は単結合又は連結基を示し、 $W^2$ は連結基を示す。 $n$ は2～25の整数を示し、 $m_1$ 及び $m_2$ はそれぞれ0～2の整数を示す。 $G^1$ 、 $G^3$ 、 $G^4$ 、 $G^5$ はそれぞれヘテロ原子からなる連結基を示し、 $G^2$ は単結合又はヘテロ原子からなる連結基を示す。但し、 $G^1$ が酸素原子の場合は $G^2$ はヘテロ原子からなる連結基である。 $R^a$ 、 $R^b$ 、 $R^c$ 、 $R^d$ 、 $R^e$ 、 $R^f$ 、 $R^g$ 、 $R^{w2}$ 、 $R^{w3}$ 、 $R^{w4}$ 、 $W^1$ 、 $W^2$ 、 $A^4$ 環を構成する炭素原子、 $A^5$ 環を構成する炭素原子、 $A^6$ 環を構成する炭素原子、 $A^7$ 環を構成する炭素原子は、それぞれ2以上が結合して環を形成していてもよい)

10 42. 請求の範囲第41項記載のフォトレジスト用高分子化合物と光酸発生剤とを少なくとも含む感光性樹脂組成物。

15 43. 請求の範囲第42項記載の感光性樹脂組成物を被加工基板上に塗布する工程、220nm以下の波長の光で露光する工程、ベークを行う工程、及び現像を行う工程を少なくとも含むことを特徴とするパターン形成方法。

44. 露光光としてF<sub>2</sub>エキシマレーザー光を用いる請求の範囲第43項記載のパターン形成方法。

45. 請求の範囲第43項又は第44項記載のパターン形成方法によりパターンを形成する工程を含む半導体の製造方法。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/09530

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.<sup>7</sup> C07C33/44, C07D313/06, C07D307/77, C07D317/42, C07D307/30,  
C07D339/06, C08F24/00, C08F32/00, G03F7/039

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.<sup>7</sup> C07C33/44, C07D313/06, C07D307/77, C07D317/42, C07D307/30,  
C07D339/06, C08F24/00, C08F32/00, G03F7/039

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)  
CAPLUS (STN), REGISTRY (STN)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	HUQUE, A. K. M. Fazlul et al., Synthesis of some substituted adamantane-2, 4-diones, J. Chem. Res., Synop., 1987, No. 7, p.214 especially, chemical compound Nos. 5,6,7	11 8-10,12-18
X A	SNATZKE, Guenther et al., Circular dichroism. LII. Synthesis and circular dichroism of some $\beta$ -substituted adamantanones. III, Chem. Ber., 1972, Vol. 105 No. 1, pp.244-256 especially, chemical compound Nos. 5,8,15,16	11,15,17 8-10,12-14, 16,18
A	DUA, Suresh et al., Search for charge-remote reactions of even-electron organic negative ions in the gas phase. Anions derived from disubstituted adamantanes, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2, 1998, No. 6, pp.1443- 1448	19-23
A	EP 157262 A1 (NIPPON OIL CO., LTD.), 09 October, 1985 (09.10.1985) & JP 60-195542 A & US 4751168 A	24-25,33, 41-45

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not  
considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing  
date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is  
cited to establish the publication date of another citation or other  
special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other  
means

"P" document published prior to the international filing date but later  
than the priority date claimed

"I" later document published after the international filing date or  
priority date and not in conflict with the application but cited to  
understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be  
considered novel or cannot be considered to involve an inventive  
step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be  
considered to involve an inventive step when the document is  
combined with one or more other such documents, such  
combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
22 February, 2002 (22.02.02)

Date of mailing of the international search report  
26 February, 2002 (26.02.02)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/09530

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	SHONO, Tatsuya et al., Electroorganic chemistry. 32. A facile transformation of ester groups to vinyl groups by the electroreductive method, Chem. Lett., 1978, No. 1, pp.69-72	24-25,33
A	HARTKE, Klaus et al., Thio and dithio esters. XXV. (4+2) Cycloadditions with dithiooxalates, Liebigs Ann. Chem., 1980, No. 11, pp.1665-1676	35-36
X A	LADURON, Frederic et al., Synthesis and reactivity of trifluorodithioacetates derived from trifluorothioacetamides, J. Prakt. Chem./Chem.- Ztg., 1997, Vol. 339 No. 8, pp.697-707, especially, chemical compound No. 28	26-28,30,39 29,37
X A	BURDON, J. et al., Highly fluorinated heterocycles. VII. Fluorination of 1,4-dioxane over cobalt trifluoride and potassium tetrafluorocobaltate(III). Fluorination of 1,4-oxathiane over potassium tetrafluorocobaltate(III), Tetrahedron, 1971, Vol.27 No.19, pp.4533-4551 especially, TABLE 7, No. XXII	26-28,30,40 29,38
X A	ITO, Hiroshi et al., Synthesis and preliminary evaluation of substituted poly(norbornene sulfones) for 193 nm lithography, Polym. Mater. Sci. Eng., 1997, No.77, pp.449-450 especially, Figure 1.	26-29 1-4,19,30-32
A	MORIHARA, Koichiro et al., Synthesis and evaluation of artificial taxoids with antitumor and multi-drug resistance reversing activities, Bioorg. Med. Chem. Lett., 1998, Vol. 8, No. 21, pp.2977-2982	1-5
X A	JP 64-22866 A (Otsuka Pharmaceutical Co., Ltd.), 25 January, 1989 (25.01.1989) (Family: none) especially, Claims and working examples	7 1-4,6
X A	VEDEJS, Edwin et al., Conformational effects on the 2,3-sigmatropic shift of sulfur-stabilized ylides and enolates involving bicyclic transition states, J. Org. Chem., 1979, Vol.44, No.18, p.3230-3238, especially, chemical compounds 1,2	26,28,30 27,29,34

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/09530

## Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:  
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
  
2. ☐ Claims Nos.:  
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
  
3. ☐ Claims Nos.:  
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

## Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

See extra sheet.

1. ☒ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
  
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
  
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
  
4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

☐

The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.

☒

No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/09530

Continuation of Box No. II of continuation of first sheet (1)

Claim describes groups (1) to (4) of inventions which groups each relate to compounds having a structural element in common:

(1) the part of claims 1-4 relating to compounds (b) and (c),  
the part of claims 26-30 relating to compounds (h),  
the part of claims 41-45 relating to compounds (H), and  
claims 5-18, 24, and 34-36,

(2) the part of claims 1-4 relating to compounds (a), and  
claims 19-23 and 25,

(3) the part of claims 26-30 relating to compounds (g),  
the part of claims 41-45 relating to compounds (G), and  
claims 31-33, and

(4) the part of claims 26-30 relating to compounds (i) and (j),  
the part of claims 41-45 relating to compounds (I) and (J), and  
claims 37-40.

There is no technical relationship among the groups of inventions involving a common special technical feature, and the groups of inventions are therefore not so linked as to form a single general inventive concept.

Accordingly, the number of inventions claimed in this international application is 4.



## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.<sup>7</sup> C07C33/44, C07D313/06, C07D307/77, C07D317/42, C07D307/30, C07D339/06,  
C08F24/00, C08F32/00, G03F7/039

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.<sup>7</sup> C07C33/44, C07D313/06, C07D307/77, C07D317/42, C07D307/30, C07D339/06,  
C08F24/00, C08F32/00, G03F7/039

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CAPLUS (STN), REGISTRY (STN)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X A	HUQUE, A. K. M. Fazlul et al., Synthesis of some substituted adamantane-2,4-diones, J. Chem. Res., Synop., 1987, No. 7, p. 214 特に化合物5, 6, 7	11 8-10, 12-18
X A	SNATZKE, Guenther et al., Circular dichroism. LII. Synthesis and circular dichroism of some $\beta$ -substituted adamantanones. III, Chem. Ber., 1972, Vol. 105 No. 1, p. 244-256 特に化合物5, 8, 15, 16	11, 15, 17 8-10, 12-14, 16, 18

☒ C欄の続きにも文献が列举されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

- 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

## の日の後に公表された文献

- 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

22.02.02

国際調査報告の発送日

26.02.02

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

本堂 裕司

4H

9049

電話番号 03-3581-1101 内線 3443

## C (続き). 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	DUA, Suresh et al., Search for charge-remote reactions of even-electron organic negative ions in the gas phase. Anions derived from disubstituted adamantanes, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2, 1998, No.6, p.1443-1448	19-23
A	EP 157262 A1(NIPPON OIL CO.LTD.) 1985.10.09 &JP 60-195542 A &US 4751168 A	24-25, 33, 41-45
A	SHONO, Tatsuya et al., Electroorganic chemistry. 32. A facile transformation of ester groups to vinyl groups by the electroreductive method, Chem. Lett., 1978, No.1, p.69-72	24-25, 33
A	HARTKE, Klaus et al., Thio and dithio esters. XXV. (4+2) Cycloadditions with dithiooxalates, Liebigs Ann. Chem., 1980, No.11, p.1665-1676	35-36
X A	LADURON, Frederic et al., Synthesis and reactivity of trifluorodithioacetates derived from trifluorothioacetamides, J. Prakt. Chem./Chem.-Ztg., 1997, Vol.339 No.8, p.697-707 特に化合物28	26-28, 30, 39 29, 37
X A	BURDON, J. et al., Highly fluorinated heterocycles. VII. Fluorination of 1,4-dioxane over cobalt trifluoride and potassium tetrafluorocobaltate(III). Fluorination of 1,4-oxathiane over potassium tetrafluorocobaltate(III), Tetrahedron, 1971, Vol.27 No.19, p.4533-4551 特にTABLE 7. のNo. XXII	26-28, 30, 40 29, 38
X A	ITO, Hiroshi et al., Synthesis and preliminary evaluation of substituted poly(norbornene sulfones) for 193 nm lithography, Polym. Mater. Sci. Eng., 1997, No.77, p.449-450 特にFigure 1.	26-29 1-4, 19, 30-32
A	MORIHARA, Koichiro et al., Synthesis and evaluation of artificial taxoids with antitumor and multi-drug resistance reversing activities, Bioorg. Med. Chem. Lett., 1998, Vol.8 No.21, p.2977-2982	1-5

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X A	JP 64-22866 A (大塚製薬株式会社) 1989.01.25 (ファミリーなし) 特に特許請求の範囲および実施例	7 1-4, 6
X A	VEDEJS, Edwin et al., Conformational effects on the 2,3-sigmatropic shift of sulfur-stabilized ylides and enolates involving bicyclic transition states, J. Org. Chem., 1979, Vol. 44 No. 18, p. 3230-3238 特に化合物1, 2	26, 28, 30 27, 29, 34

## 第I欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見 (第1ページの2の続き)

法第8条第3項(PCT17条(2)(a))の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、
2. ☐ 請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

## 第II欄 発明の単一性が欠如しているときの意見 (第1ページの3の続き)

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

請求の範囲には、

- ①請求の範囲1-4のうち化合物(b), (c)に関する部分、  
請求の範囲26-30のうち化合物(h)に関する部分、  
請求の範囲41-45のうち化合物(H)に関する部分、  
請求の範囲5-18, 24, 34-36
- ②請求の範囲1-4のうち化合物(a)に関する部分、  
請求の範囲19-23, 25

1. ☒ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. ☐ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

## 追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。  
☒ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。

## 第II欄の続き

③請求の範囲26-30のうち化合物(g)に関する部分、  
請求の範囲41-45のうち化合物(G)に関する部分、  
請求の範囲31-33

④請求の範囲26-30のうち化合物(i), (j)に関する部分、  
請求の範囲41-45のうち化合物(I), (J)に関する部分、  
請求の範囲37-40

の構造要素を共有する化合物に関する発明群が記載され、それぞれの群の間は共通する特別な技術的特徴を含む関係にないから、単一の一般的発明概念を形成するように連関しているものとは認められない。

したがって、請求の範囲に記載されている国際出願の発明の数は4である。